



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le

07 FEV. 2002

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W /260899

REMISE DES PIÈCES Réserve à l'INPI 14 JUIN 2000 DATE 75 INPI PARIS LIEU		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE Gérard MOJAL THOMSON multimedia 46 Quai Alphonse Le Gallo 92648 BOULOGNE cedex	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI Vos références pour ce dossier <i>(facultatif)</i> PF000057			
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet <input checked="" type="checkbox"/> Demande de certificat d'utilité <input type="checkbox"/> Demande divisionnaire <input type="checkbox"/> <i>Demande de brevet initiale</i> <input type="checkbox"/> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i> <input type="checkbox"/> Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i> <input type="checkbox"/> <i>N°</i> <input type="checkbox"/> <i>Date</i> <input type="checkbox"/> / <input type="checkbox"/> / <input type="checkbox"/>			
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) CATHODES A OXYDE AMELIOREE ET SON PROCEDE DE FABRICATION			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date <input type="checkbox"/> / <input type="checkbox"/> / <input type="checkbox"/> N° Pays ou organisation Date <input type="checkbox"/> / <input type="checkbox"/> / <input type="checkbox"/> N° Pays ou organisation Date <input type="checkbox"/> / <input type="checkbox"/> / <input type="checkbox"/> N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé « Suite »	
5 DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé « Suite »	
Nom ou dénomination sociale		THOMSON TUBES & DISPLAYS	
Prénoms			
Forme juridique		S.A.	
N° SIREN		7 . 1 . 2 . 0 . 0 . 9 . 9 . 9 . 2	
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	46 Quai Alphonse Le Gallo	
	Code postal et ville	92100	BOULOGNE-BILLANCOURT
Pays		FRANCE	
Nationalité		FRANCAISE	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			

**BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISSION DES PIÈCES	Réervé à l'INPI
DATE	14 JUIN 2000
LIEU	75 INPI PARIS
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI	0007540

DB 540 W /260899

5 Vos références pour ce dossier : (facultatif)		PF000057
6 MANDATAIRE		
Nom		RUELLAN-LEMONNIER
Prénom		Brigitte
Cabinet ou Société		THOMSON multimedia
N °de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		6079
Adresse	Rue	46 Quai Alphonse Le Gallo
	Code postal et ville	92648 BOULOGNE cedex
N° de téléphone (facultatif)		
N° de télecopie (facultatif)		
Adresse électronique (facultatif)		
7 INVENTEUR (S)		
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requise pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requise antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence):
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI M. ROCHE
<p>Brigitte RUELLAN-LEMONNIER</p> 		

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1 / 1
(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W /260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)	PF000057
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL	000 7540
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) CATHODES A OXYDE AMELIOREE ET SON PROCEDE DE FABRICATION	
LE(S) DEMANDEUR(S) : THOMSON TUBES & DISPLAYS S.A. 46 Quai Alphonse Le Gallo 92100 BOULOGNE-BILLANCOURT	
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).	
Nom: RICAUD Prénoms: Jean-Luc Adresse: Rue: 46 Quai Alphonse Le Gallo Code postal et ville: 92100 BOULOGNE-BILLANCOURT	
Société d'appartenance (facultatif)	
Nom Prénoms Adresse: Rue Code postal et ville	
Société d'appartenance (facultatif)	
Nom Prénoms Adresse: Rue Code postal et ville	
Société d'appartenance (facultatif)	
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Boulogne, le 9 juin 2000  Brigitte RUELLAN-LEMONNIER	

ORIGINAL

La présente invention concerne le domaine des tubes électroniques, et notamment des cathodes qui ont pour rôle dans ces tubes d'émettre des électrons et ainsi de constituer la source d'un courant électronique.

5 Plus particulièrement, l'invention s'adresse aux cathodes dites à oxydes. Ces cathodes, qui sont les plus couramment utilisées, comprennent une couche d'oxydes fortement émissifs en électrons sur une face d'un support métallique. Le support est relié à un potentiel électrique négatif relativement au potentiel environnant, permettant l'émission d'un flux 10 d'électrons à partir de la couche d'oxydes.

La figure 1 est une vue en coupe simplifiée montrant une section 15 d'une cathode à oxydes classique 2. Le support 1 est constitué d'une mince plaque en nickel formant une pastille, qui présente une face 1a recouverte d'une couche d'oxydes 3 sous forme de badigeon. Le badigeon est un dépôt constitué d'une charge de composé actif et d'un liant. Le composé 20 actif est généralement à base d' de carbonates de baryum (BaCO₃) et autres éléments, qui par la suite sont transformés en oxydes de baryum (BaO) et d'autres éléments.

La couche d'oxydes nécessite normalement d'être à une 25 température relativement élevée pour émettre. Dans le cas classique d'une cathode dite à chauffage indirect, on prévoit une source de chaleur tel qu'un filament à proximité du support, relié à une source de courant basse tension.

En fonctionnement, un courant électronique traverse l'épaisseur 30 de la couche d'oxydes 3 (flèche 1) sous l'effet du champ électrique environnant. Le champ électrique est créé en établissant une différence de potentiel entre le support 1 et une électrode 5 située à proximité de la surface extérieure 3a de la couche 3. Dans l'exemple, le support est référencé à une tension de masse alors que l'électrode 5 est polarisée à une tension positive élevée +V. Le flux électronique obtenu par la cathode 2 est proportionnel à l'intensité de ce courant électronique I.

La figure 2 montre la même section de la cathode 2 après une évolution dans le temps de celle-ci. On constate qu'une couche résistive 6,

dite couche d'interface, se développe entre le support métallique 1 et la couche de badigeon 3.

Dans certaines applications, il est nécessaire de rechercher un courant électronique dans la cathode aussi élevé que possible. Ceci est 5 notamment le cas avec des tubes à rayon cathodique pour les écrans de visualisation "multimédia" et "haute résolution", ainsi que pour des projecteurs vidéo, et d'autres types de tubes électroniques, tels que ceux utilisés dans le domaine des hyperfréquences.

Il est connu qu'une limitation de l'intensité du courant électronique 10 pouvant être obtenu d'une cathode à oxydes est dû à sa conductivité insuffisante. Il s'agit là essentiellement de la conductivité à travers l'épaisseur de la couche de badigeon 3 et de la couche d'interface 6, celle à travers le support 1 pouvant être considérée comme négligeable. On note que la conductivité d'une couche est inversement proportionnelle à sa 15 résistivité.

Il apparaît par ailleurs que les cathodes à oxydes résistent mal à une forte densité de courant, et particulièrement lorsque le courant est temporellement constant, en raison de leur conductivité électrique insuffisante.

20 Il est généralement admis que la conductivité électrique insuffisante des cathode à oxydes est due à deux paramètres: le fait que le badigeon émissif 3 est à base d'oxydes qui sont par nature peu conducteurs, et le fait que la couche d'interface 6 résistive se développe entre le métal du support 1 et le badigeon.

25 La figure 3 est un schéma électrique équivalent des composantes R1 et R2 de la résistivité électrique de la cathode à oxydes provenant respectivement de la couche de badigeon émissif 3 et de la couche d'interface 6. Ces deux couches étant superposées, les composantes R1 et R2 se combinent comme des résistances en série.

30 La contribution à la résistivité électrique de la couche de badigeon 3 évolue pendant la durée de vie de la cathode. En effet, il se crée dans cette couche du baryum métallique par la réaction entre les oxydes de baryum BaO et les éléments réducteurs qui diffusent en provenance du

nickel. Ce baryum métallique, dont le but premier est de se déplacer jusqu'à la surface du badigeon pour permettre l'émission d'électrons, apporte de la conductivité électrique dans le badigeon. Mais sa quantité décroît pour deux raisons :

5 - la génération de baryum métallique s'épuise peu à peu du fait que les éléments réducteurs doivent venir par diffusion d'une profondeur croissante dans le nickel, et

 - la couche d'interface 6 elle-même agit comme une barrière de diffusion vis-à-vis de ces éléments réducteurs.

10 La contribution à la résistivité électrique de la couche d'interface 6 évolue pendant la durée de vie parce que cette interface se développe. Le développement de cette interface est dû à des réactions chimiques entre le badigeon et les éléments réducteurs contenus dans le nickel (tels que le Mg, Si, Al, Zr, W, ...) qui accumulent des composés dans cette interface. Ces 15 composés sont plutôt peu conducteurs, car ce sont surtout des oxydes tels que le MgO, Al₂O₃, SiO₂, Ba₂SiO₄, BaZrO₃, Ba₃WO₆, etc...

L'origine et l'évolution dans le temps de la résistivité électrique des cathodes à oxydes ont été étudiées dans l'art antérieur dans le but d'augmenter la densité de courant électronique pouvant être soutenue.

20 Certaines solutions connues visent à diminuer la résistivité de la couche d'oxydes 3, généralement en incorporant dans celle-ci une charge conductrice. Par exemple :

 - le brevet US-A-4 369 392 propose d'incorporer de la poudre de nickel dans le badigeon, qui est dans ce cas réalisé par pressage puis 25 frittage ;

 - le brevet US-A-4 797 593 apporte une solution qui comprend l'apport d'oxyde de scandium ou d'oxyde d'yttrium dans le badigeon, dont l'un des effets est d'améliorer la conductivité électrique ;

30 - le brevet US-A-5 592 043 propose un badigeon sous forme d'objet solide comportant des métaux (W, Ni, Mg, Re, Mo, Pt) et des oxydes (de Ba, Ca, Al, Sc, Sr, Th, La) qui ajoutent à la conductivité électrique par effet "de percolation" ; et

- le brevet US-A-5 925 976 propose l'adjonction de métaux (Ti, Hf, Ni, Zr, V, Nb, Ta) dans le badigeon.

D'autres solutions connues visent à atténuer l'effet de la couche d'interface 6. Par exemple :

5 - le brevet US-A-4 273 683 se situe dans le cas d'une interface formée surtout de Ba_3WO_6 . Une couche de poudre de nickel est déposée sur le support de nickel préalablement au badigeonnage, et de plus un gradient de concentration de carbonate de baryum est réalisé dans l'épaisseur du badigeon. La concentration de BaCO_3 est moindre dans la 10 région touchant l'interface, de sorte que moins de composé Ba_3WO_6 est créé ;

15 - le brevet US-A-5 519 280 décrit une solution dans laquelle de l'oxyde d'indium et d'étain (complexe à base de In_2O_3 et SnO_2) est incorporée dans le badigeon et agit en apportant de la conductivité et en limitant le développement de l'interface ;

- le brevet US-A-5 977 699 propose l'adjonction d'une couche à base de zirconium (Zr) entre le nickel du support et le badigeon, cette couche diminuant l'interface en sa qualité de réducteur ; et

20 - dans les minutes des conférences "International Vacuum Electron Sources Conferences", IVESC98 qui se sont tenues à Tsukuba (Japon) les 7-10 juillet 1998, la publication intitulée "An analysis of the surface of the Ni-W layer of tungsten film coating cathode" par Takuya Ohira et al. décrit une solution dans laquelle une couche de poudre de tungstène est déposée sur le nickel du support préalablement au badigeonnage, et 25 explique que cette couche a un effet de dispersion des éléments réducteurs (Si et Mg), de sorte que les composés (notamment Ba_2SiO_4) résultant des réactions chimiques à l'interface se trouvent moins concentrés et que, par conséquence, l'interface fait moins barrière.

Il a aussi été proposé dans le brevet US-A-4 924 137 de faire de 30 sorte que le baryum produit par réaction entre la couche d'oxydes et le support soit absorbé dans le badigeon plutôt que de disparaître par évaporation. A cette fin, on incorpore dans le badigeon de l'oxyde de scandium et un oxyde de Al, Si, Ta, V, Cr, Fe, Zr, Nb, Hf, Mo, W.

Enfin, des solutions ont également été proposées dans le contexte de cathodes dites à chauffage direct. A titre d'exemple, le brevet US-A-4 310 777 préconise, dans le cas d'un support en nickel ayant une forte quantité de tungstène, une faible concentration de zirconium dans le nickel dans une 5 fourchette relativement étroite. De manière semblable, le brevet US-A-4 313 854 propose, dans le cas d'un support en nickel avec un fort pourcentage de métal réfractaire, d'interposer une couche de carbures de métaux (Si, B, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W) entre le nickel et le badigeon pour limiter ainsi le développement de l'interface.

10 On constate que les solutions de l'art antérieur ne considèrent pas de manière unitaire les caractéristiques liées d'une part à la couche d'oxydes et d'autre part à la couche d'interface.

Il existe par ailleurs d'autres types de cathodes, dites cathodes imprégnées, qui autorisent un régime soutenu avec un courant électronique 15 important, même si ce courant est temporellement constant. Ces cathodes comportent une pastille poreuse métallique imprégnée d'un matériau émissif. Cependant, elles sont complexes et leur coûts de fabrication les excluent de nombreuses applications, notamment dans les tubes cathodiques destinés aux marchés grand public.

20 Au vu de ce qui précède, la présente invention a pour objet une cathode à oxydes comportant un support et une couche d'oxydes sur le support. Elle comporte en outre des grains de matériau conducteur ayant une première extrémité incorporée dans le support et une deuxième extrémité logée dans la couche d'oxydes, de manière à constituer des ponts 25 conducteurs traversant une couche d'interface se formant entre le support et la couche d'oxydes.

Avantageusement, le matériau conducteur des grains est un carbure d'un ou de plusieurs métaux, par exemple :

- des métaux du Groupe IV B, et de préférence au moins un métal 30 parmi : le titane (Ti), le zirconium (Zr) et le hafnium (Hf) ;
- des métaux du Groupe V B, et de préférence au moins un métal parmi : le vanadium (V), le niobium (Nb) et le tantale (Ta) ;

- des métaux du Groupe VI B, et de préférence au moins un métal parmi : le chrome (Cr), le molybdène (Mo) et le tungstène (W).

Le support peut être réalisé en métal, de préférence à base de nickel.

5 L'invention concerne également un tube électronique, par exemple un tube à rayon cathodique, comprenant une cathode à oxydes du type précité. Le tube à rayon cathodique peut être destiné à des applications dites "multimédia" de la télévision.

10 L'invention concerne également un procédé de fabrication d'une cathode à oxydes dans lequel on dépose une couche d'oxydes sur un support, ce procédé comprenant les étapes consistant à :

15 - garnir la surface du support destinée à recevoir la couche d'oxydes de grains de matériau conducteur de manière que les grains aient une première extrémité incorporée dans le support et une deuxième extrémité exposée, et

- recouvrir la surface d'une couche d'oxydes.

20 Selon un premier mode de fabrication, l'étape de garniture de grains de matériau conducteur consiste à répandre les grains sur ladite surface et à appliquer une force sur les grains pour incruster la première extrémité des grains dans le support.

Selon un deuxième mode de fabrication, l'étape de garniture de grains de matériau conducteur consiste à incorporer les grains dans le support et de faire sortir la deuxième extrémité des grains par un traitement de surface, par exemple au moyen d'une attaque chimique sélective.

25 Les grains peuvent être incorporés dans le support au cours de l'élaboration métallurgique de ce dernier.

Lorsque le support est formé par emboutissage, on fait ressortir la deuxième extrémité des grains soit avant, soit après l'emboutissage.

30 L'invention et les avantages qui en découlent apparaîtront plus clairement à la lecture de la description qui suit des modes de réalisation préférés, donnée purement à titre d'exemple non-limitatif, par référence aux dessins annexés dans lesquels :

- la figure 1, déjà décrite, est une vue en coupe partielle et simplifiée d'une cathode à oxydes classique et d'une électrode permettant de créer un champ électrique propice à l'émission d'électrons ;
- la figure 2, déjà décrite, est une vue en coupe partielle et simplifiée d'une cathode à oxydes classique dans laquelle une couche d'interface s'est formée ;
- la figure 3 est un schéma électrique théorique montrant la contribution de la couche d'oxydes et de la couche d'interface à la résistivité électrique de la cathode de la figure 2 ;
- 10 - la figure 4 est une vue en coupe partielle et simplifiée d'une cathode à oxydes conforme à la présente invention ;
- la figure 4a est une loupe montrant de manière détaillée l'imbrication d'un grain de matériau conducteur dans la cathode de la figure 4 ;
- 15 - la figure 5 est un schéma électrique théorique montrant les composantes à la résistivité électrique de la cathode de la figure 4 ;
- les figures 6a à 6c représentent différentes étapes dans l'élaboration d'une cathode selon un premier mode de fabrication conforme à la présente invention ; et
- 20 - les figures 7a à 7d représentent différentes étapes dans l'élaboration d'une cathode selon un deuxième mode de fabrication conforme à la présente invention.

La structure de base d'une cathode 2 conforme à l'invention est représentée schématiquement par la vue en coupe de la figure 4. Cette représentation est analogue à celle de la figure 2 et les parties communes de ces deux figures portent les même références.

Ainsi, on identifie sur la figure un support conducteur 1 à base de nickel sur une surface 1a duquel est déposée une couche d'oxydes 3 sous forme de badigeon. En cours d'utilisation, une couche d'interface 6 se forme 30 entre la surface précitée 1a et la couche d'oxydes 3, comme décrit précédemment par référence à la figure 2.

Dans les exemples qui suivent, on considérera une cathode à oxydes à chauffage indirect, c'est-à-dire une cathode qui est montée en

température par une source de chaleur extérieure au support 1, par exemple au moyen d'un filament à proximité du support et relié à une source de courant basse tension. Toutefois, l'invention peut aussi s'appliquer dans le cas d'une cathode à chauffage direct.

5 Conformément à l'invention, la cathode 2 comporte des grains 8 de matériau conducteur situés à la jonction du support 1 et de la couche d'oxydes 3. Les grains 8 sont répartis sensiblement uniformément sur toute la surface (ou au moins une partie) occupée par la couche d'oxydes 3.

10 Comme le montre de manière plus détaillée la figure 4a, chaque grain 8 comporte une première extrémité 8a qui pénètre la surface précitée 1a du support 1 de manière à être incrusté dans le support et une deuxième extrémité 8b qui est logée dans l'épaisseur de la couche d'oxydes 3. Ces deux extrémités 8a et 8b sont, dans la limite de l'irrégularité de forme du grain, mutuellement opposées sur un axe A perpendiculaire à la surface 1a 15 du support.

20 Une partie intermédiaire 8c du grain traverse toute l'épaisseur de la couche d'interface 6. De la sorte, le grain 8 constitue un pont conducteur qui établit une liaison électriquement conductrice reliant le corps du support 1 jusqu'au point terminal de la deuxième extrémité 8b, c'est-à-dire au sein de la couche d'oxydes 3.

25 On note que la taille moyenne des grains par rapport à l'épaisseur de la couche d'oxydes 3 peut être adaptée de sorte que la projection P dans l'axe A précité de la partie d'un grain 8 logée dans la couche d'oxydes 3 occupe une proportion plus ou moins importante de l'épaisseur E de cette couche en fonction des caractéristiques recherchées.

L'effet de la présence des grains 8 sur l'abaissement de la résistivité électrique due à la couche d'oxydes 3 et à la couche d'interface 6 sera maintenant analysé par référence à la figure 5.

30 Dans cette figure, on suppose que la cathode 2 est référencée à un potentiel de masse, comme dans le cas des figures 1 et 3, et on néglige la résistivité électrique du support, celui-ci étant un bon conducteur. On considère la résistivité électrique dans le sens de l'axe A perpendiculaire au plan général de la cathode 2 sur une section partant de la surface précitée

1a du support et aboutissant à la surface exposée 3a de la couche d'oxydes. Cette section est décomposée en deux parties : une première partie contenant l'épaisseur de la couche d'oxydes 3 et une seconde partie contenant l'épaisseur de la couche d'interface 6. Ces parties étant 5 superposées, leur résistivité se combine de manière additive. On désigne R3 la résistivité de la première partie (à comparer à R1 de la figure 3) et R4 la résistivité de la deuxième partie (à comparer à R2 de la figure 3).

La résistivité R4 de la partie de la cathode 2 contenant la couche 10 d'interface 6 apparaît comme négligeable. En effet, les grains 8 étant de bons conducteurs, cette couche est effectivement court-circuitée par l'effet de pont conducteur que procure chaque grain 8. Par ailleurs, l'ensemble des grains 8 constitue un ensemble de connexions parallèles distribuées sur toute la surface active de la couche d'oxydes.

En ce qui concerne la résistivité électrique R3 de la partie de la 15 cathode 2 contenant la couche d'oxydes 3, celle-ci aussi est diminuée par rapport à la résistivité R1 d'une cathode classique sans matériau en grains. En effet, la pénétration des grains 8 dans une certaine proportion de la couche 3 crée aussi un effet de pont conducteur au sein de cette dernière. La résistivité électrique se trouve améliorée dans cette proportion.

20 Ainsi, en prévoyant la présence de grains conducteurs 8 imbriqués conformément à la présente invention, on obtient par cet unique moyen une diminution de la résistivité à la fois de la couche d'interface 6 (celle-ci devenant sensiblement nulle) et de la couche d'oxydes 3.

De préférence, on choisit pour les grains 8 un matériau qui 25 satisfait plusieurs critères : être assez dur pour pouvoir être incrusté dans le nickel (ou autre métal) du support 1, ne pas être un poison de l'émission de la cathode 2, être conducteur électrique, résister à l'oxydation (notamment celle causée par la conversion des carbonates en oxydes), être stable chimiquement et notamment ne pas réagir avec les éléments de la cathode, 30 et ne pas trop s'évaporer ni trop diffuser dans les conditions de fonctionnement de la cathode.

Les métaux à point de fusion relativement haut s'oxydent davantage que le nickel et donc ne présentent pas la meilleure solution, et

les oxydes métalliques peuvent se montrer insuffisamment conducteurs de l'électricité. Par contre, une réalisation optimale peut être obtenue avec les carbures métalliques. Parmi ces derniers, on peut avantageusement choisir un ou plusieurs parmi :

- 5 - les carbures du Groupe IV B, et notamment le titane (Ti), zirconium (Zr), hafnium (Hf) ;
- les carbures du Groupe V B, et notamment le vanadium (V), niobium (Nb), tantale (Ta) ; et
- les carbures du Groupe VI B, et notamment le chrome (Cr) 10 molybdène (Mo), tungstène (W).

En effet, les carbures métalliques listés ci-dessus satisfont tous les critères :

- a) ils sont très durs (dureté Vickers > 1000 HV),
- b) ils sont stables chimiquement et même inertes, et par 15 conséquent ne peuvent pas être des poisons de l'émission de la cathode,
- c) ils sont bon conducteurs électriques (résistivité électrique < 100 $\mu\text{ohms.cm}$),
- d) ils résistent très bien à l'oxydation (par exemple les carbures de tantale (TaC), de niobium (Nb) et de zirconium (ZrC) résistent à l'oxydation 20 sous air jusqu'à 800°C environ), et
- e) ils s'évaporent très peu, car ils sont très stables thermiquement en raison de leur point de fusion élevé (par exemple, les carbures de hafnium (HfC), de niobium (NbC), de tantale (TaC), de titane (TiC) et de zirconium (ZrC) ont des points de fusion supérieurs à 3000 °C, qui sont parmi les plus 25 élevés de tous les matériaux.

Il sera maintenant décrit par référence aux figures 6a à 6c un premier mode de fabrication de cathodes à oxydes conformément à l'invention.

On commence avec une préforme de cathode comprenant 30 simplement le support conducteur 1. Dans l'exemple, il s'agit d'une bande continue de matériau à base de nickel 1 qui sera découpée et emboutie pour former le support dans ses cotes définitives. Comme le montre la figure 6a, on répand sur une surface 1a de cette bande une poudre composée de

grains 8 d'un ou de plusieurs carbures métalliques selon la composition décrite plus haut.

Ensuite, on incruste la partie 8a des grains 8 formant l'extrémité en contact avec la surface 1a dans la matière du support 1 en appliquant une force de compression sur l'extrémité opposée 8b des grains selon la direction de la flèche F (figure 6b). Plusieurs techniques peuvent être utilisées pour appliquer cette pression d'incrustation. Dans l'exemple illustré, elle est obtenue au moyen d'une presse verticale 10 positionnée au dessus des grains, contrôlée pour obtenir le degré d'incrustation voulu. Il est aussi envisageable de passer la bande 1 avec son dépôt de poudre en surface entre une paire de rouleaux compresseurs pour obtenir le même effet technique. Si nécessaire, le support 1 peut être chauffé pour permettre une meilleure pénétration des grains 8.

Une fois l'incrustation des grains 8 réalisée, on dépose la couche d'oxydes 3 de manière à recouvrir les portions exposées de la surface 1a de la bande et des grains 8. Dans l'exemple, la couche noie complètement les parties exposées des grains. Les grains ont donc une extrémité 8a incorporée dans le nickel, et une extrémité 8b dans le badigeon, et forment ainsi des ponts conducteurs comme expliqué plus haut.

La couche 3 est préparée sous forme de badigeon constitué de ou des carbonates(s) et d'un liant. Typiquement, on utilise comme carbonates, des carbonates de baryum , de strontium, et éventuellement de calcium. La couche d'interface 6 n'est pas représentée dans la figure, car elle n'apparaît et se développe que lors du vieillissement de la cathode 2, par transformation de la partie de la couche d'oxyde à proximité de la surface 1a du support. Il est possible de connaître à l'avance l'épaisseur de cette couche d'interface et de prévoir en conséquence que la hauteur des parties non incrustées des grains 8 soit suffisamment importante pour traverser toute cette épaisseur et ainsi assurer sa fonction de pont conducteur.

Il sera maintenant décrit par référence aux figures 7a à 7d un autre mode de fabrication de la cathode 2 conformément à la présente invention, selon lequel on incorpore les grains 8 dans la matière constitutive

du support 1 au cours de l'élaboration métallurgique de ce dernier. Dans ce cas aussi, le support est à base de nickel.

Dans l'exemple illustré à la figure 7a, le support 1 est sous forme de ruban métallique lors de la phase d'incorporation des grains 8. Ce ruban 5 sera ensuite découpé et embouti pour obtenir le support dans sa forme définitive.

Le ruban 1 est déplacé dans le sens de la flèche G au moyen de rouleaux 12 de manière que sa surface 1a destinée à recevoir la couche d'oxydes défile successivement devant une source de chaleur 14 et un 10 canon 16 qui pulvérise les grains 8. La composition des grains utilisée pour cette technique peut être la même que pour le premier mode de fabrication.

La source de chaleur 14 a pour fonction d'élever la température au niveau de la surface 1a suffisamment pour que le métal de la bande soit ramolli (phase plastique). La source de chaleur peut être un dispositif à 15 induction de courant de Foucault dans la bande métallique 1.

Le canon 16 projette les grains 8 avec force contre la surface 1a du ruban. Cette surface ayant été ramollie, les grains pénètrent intégralement ou presque dans la masse de la bande et se trouvent donc immergés dans celle-ci, à proximité de la surface 1a, comme le montre de 20 manière plus détaillée la figure 7b.

Ensuite, on soumet la bande 1 à une attaque chimique sélective visant à retirer de la matière constitutive de cette bande au niveau de sa surface 1a sans altérer la constitution des grains. Dans l'exemple, cette attaque est réalisée par dépôt d'un acide 18 en phase liquide sur la surface 25 1a du ruban (figure 7b). D'autres techniques peuvent être envisagées, comme une attaque en phase vapeur ou par plasma.

Après l'attaque chimique, les extrémités 8b des grains 8 tournées vers l'extérieur ressortent de la surface, alors que les extrémités opposées 8b restent imbriquées dans ou solidaire de la masse du matériau constitutif 30 de la bande 1, comme le montre la figure 7c. Ce résultat est obtenu du fait que le métal du support 1, en l'occurrence le nickel, résiste moins à l'attaque chimique ou à l'attaque par plasma que les carbures de métal constitutifs des grains.

Ensuite, comme le montre la figure 7d, on dépose, sur la surface 1a et les parties des grains 8 en saillie, une couche de badigeon 3 contenant les carbonates, et notamment le carbonate de baryum, formant la partie émissive de la cathode.

5 Comme pour le premier mode de fabrication (cf. figure 6b), les parties exposées des grains 8 après l'attaque chimique sont suffisamment en saillie de la surface 1a pour traverser une éventuelle couche d'interface et pénétrer dans la couche d'oxydes de la cathode.

10 Enfin, la bande ainsi préparée est découpée en préformes de support de cathode et puis emboutie pour obtenir le corps de la cathode.

15 Dans une variante du procédé selon ce deuxième mode de fabrication, on procède au découpage et éventuellement à l'emboutissage précités avant l'étape d'attaque chimique ou analogue. Autrement dit, on fait sortir l'extrémité 8b des grains 8 une fois que le support 1 est à l'état de préforme ou dans sa forme définitive.

20 Enfin, une autre variante du premier mode de fabrication consiste à incorporer les grains dans toute l'épaisseur du support 1 lors d'une étape d'élaboration de cette bande. Dans ce cas, ceux des grains situés à proximité de la surface 1a serviront de ponts conducteurs lorsque leur extrémité 8a aura été noyée dans le badigeon 3, et les autres grains seront inactifs sans perturber le fonctionnement de la cathode.

25 On comprendra que la cathode à oxydes selon la présente invention a des applications très larges, comprenant tous les domaines où les cathodes à oxydes sont normalement utilisés : tubes de visualisation (TRC), tubes hyperfréquence, tubes à grille, etc...

L'invention se prête à de nombreuses variantes non décrites qui restent à la portée de l'homme du métier et dans le cadre des revendications, notamment en ce qui concerne le choix des matériaux, les paramètres dimensionnels et les procédés de fabrication.

REVENDICATIONS

1. Cathode à oxydes (2) comportant un support (1) et une couche d'oxydes (3) sur le support, caractérisée en ce qu'elle comporte en outre des grains (8) de matériau conducteur ayant une première extrémité (8a) incorporée dans le support (1) et une deuxième extrémité (8b) logée dans la couche d'oxydes (3), de manière à constituer des ponts conducteurs traversant une couche d'interface (6) se formant entre le support (1) et la couche d'oxydes (3).

2. Cathode à oxydes (2) selon la revendication 1, caractérisée en ce que le matériau conducteur des grains (8) est un carbure d'un ou de plusieurs métaux.

15

3. Cathode à oxydes (2) selon la revendication 2, caractérisée en ce que le matériau conducteur des grains (8) est un carbure d'un ou de plusieurs métaux du Groupe IV B, et de préférence au moins un métal parmi : le titane (Ti), le zirconium (Zr) et le hafnium (Hf).

20

4. Cathode à oxydes (2) selon la revendication 2 ou 3, caractérisée en ce que le matériau conducteur des grains (8) est un carbure d'un ou de plusieurs métaux du Groupe V B, et de préférence au moins un métal parmi : le vanadium (V), le niobium (Nb) et le tantale (Ta).

25

5. Cathode à oxydes (2) selon l'une quelconque des revendications 2 à 4, caractérisée en ce que le matériau conducteur des grains (8) est un carbure d'un ou de plusieurs métaux du Groupe VI B, et de préférence au moins un métal parmi : le chrome (Cr), le molybdène (Mo) et le tungstène (W).

6. Cathode à oxydes (2) selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que le support (1) est réalisé en métal, de préférence à base de nickel.

5 7. Tube électronique, caractérisé en ce qu'il comprend une cathode à oxydes (2) selon l'une quelconque des revendications 1 à 6.

8. Tube à rayon cathodique, caractérisé en ce qu'il comprend une cathode à oxydes (2) selon l'une quelconque des revendications 1 à 6.

10

9. Procédé de fabrication d'une cathode à oxydes (2) dans lequel on dépose une couche d'oxydes (3) sur un support (1), caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à :

15 - garnir la surface (1a) du support (1) destinée à recevoir la couche d'oxydes (3) de grains (8) de matériau conducteur de manière que les grains aient une première extrémité (8a) incorporée dans le support (1) et une deuxième extrémité exposée (8b), et

- recouvrir ladite surface (1a) d'une couche d'oxydes (3).

20

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'étape de garniture de grains (8) de matériau conducteur consiste à répandre les grains sur ladite surface (1a) et à appliquer une force sur les grains pour incruster ladite première extrémité (8a) de ces derniers dans le support (1).

25

11. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'étape de garniture de grains (8) de matériau conducteur consiste à incorporer les grains dans le support (1) et de faire sortir ladite deuxième extrémité (8b) du support par un traitement de surface, par exemple au moyen d'une attaque chimique sélective.

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que les grains (8) sont incorporés dans le support (1) au cours de l'élaboration métallurgique de ce dernier.

5 13. Procédé selon la revendication 11 ou 12, dans lequel le support (1) est formé par emboutissage, caractérisé en ce que l'on fait ressortir ladite deuxième extrémité (8b) des grains (8) avant l'emboutissage.

10 14. Procédé selon la revendication 11 ou 12, dans lequel le support (1) est formé par emboutissage, caractérisé en ce que l'on fait ressortir ladite deuxième extrémité (8b) des grains (8) après l'emboutissage.

15 15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 14, caractérisé en ce que le matériau conducteur des grains (8) est un carbure d'un ou de plusieurs métaux.

20 16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que le matériau conducteur des grains (8) est un carbure d'un ou de plusieurs métaux du Groupe IV B, et de préférence au moins un métal parmi : le titane (Ti), le zirconium (Zr) et le hafnium (Hf).

25 17. Procédé selon la revendication 15 ou 16, caractérisé en ce que le matériau conducteur des grains (8) est un carbure d'un ou de plusieurs métaux du Groupe V B, et de préférence au moins un métal parmi : le vanadium (V), le niobium (Nb) et le tantale (Ta).

30 18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 17, caractérisé en ce que le matériau conducteur des grains (8) est un carbure d'un ou de plusieurs métaux du Groupe VI B, et de préférence au moins un métal parmi : le chrome (Cr), le molybdène (Mo) et le tungstène (W).

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 18, caractérisé en ce que le support (1) est réalisé en métal, de préférence à base de nickel.

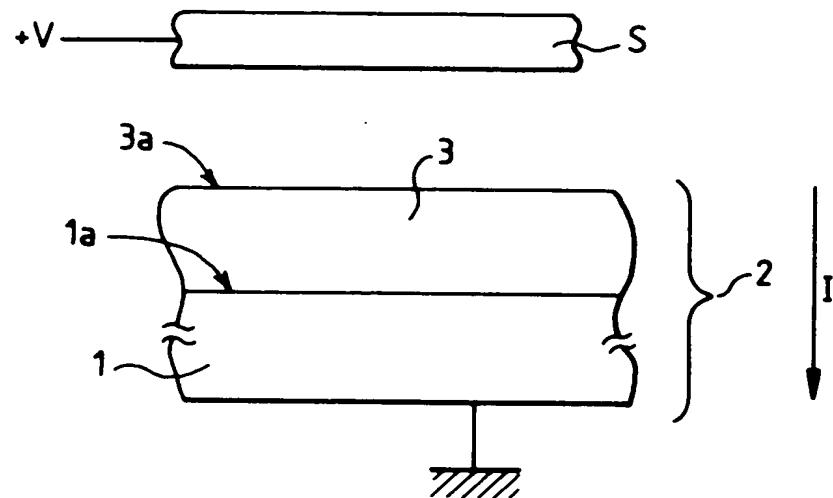


FIG.1

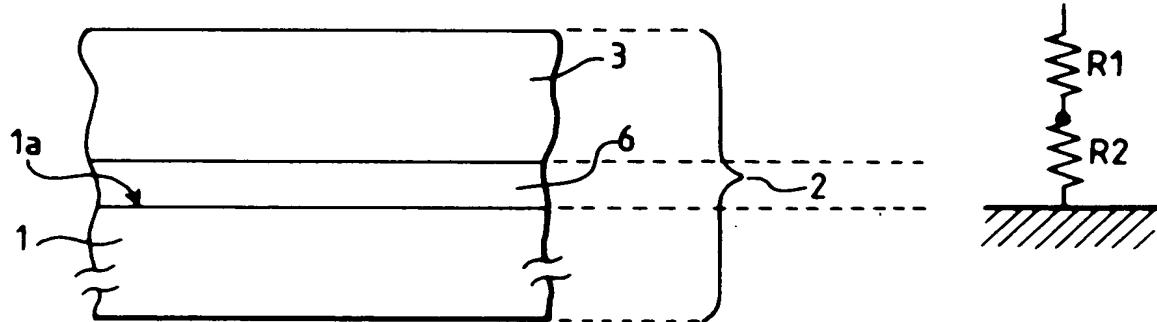


FIG.2

FIG.3

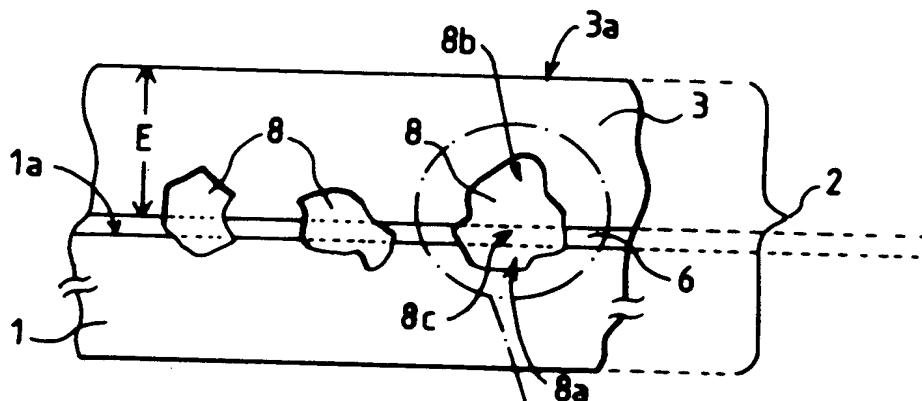


FIG. 4

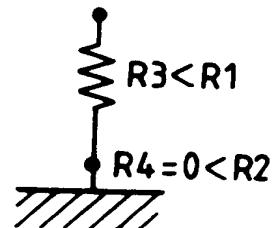


FIG. 5

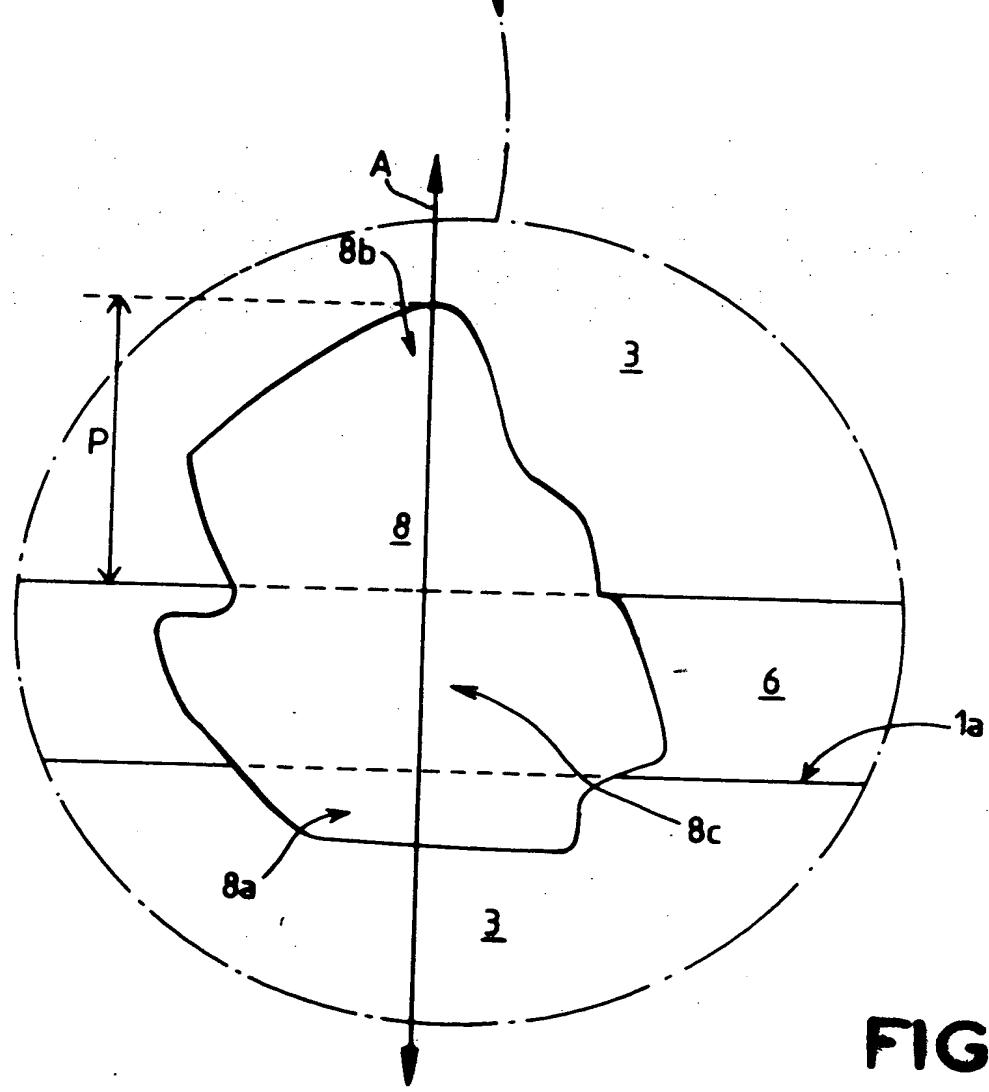


FIG. 4a

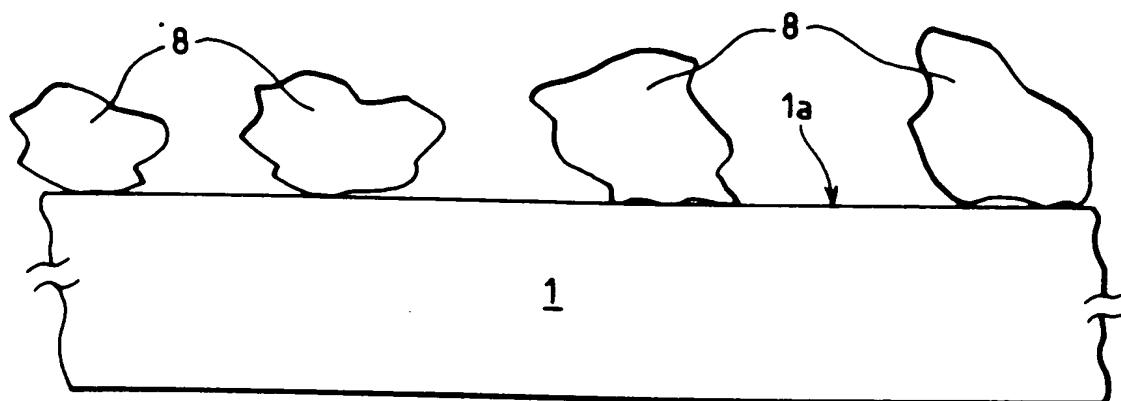


FIG. 6a

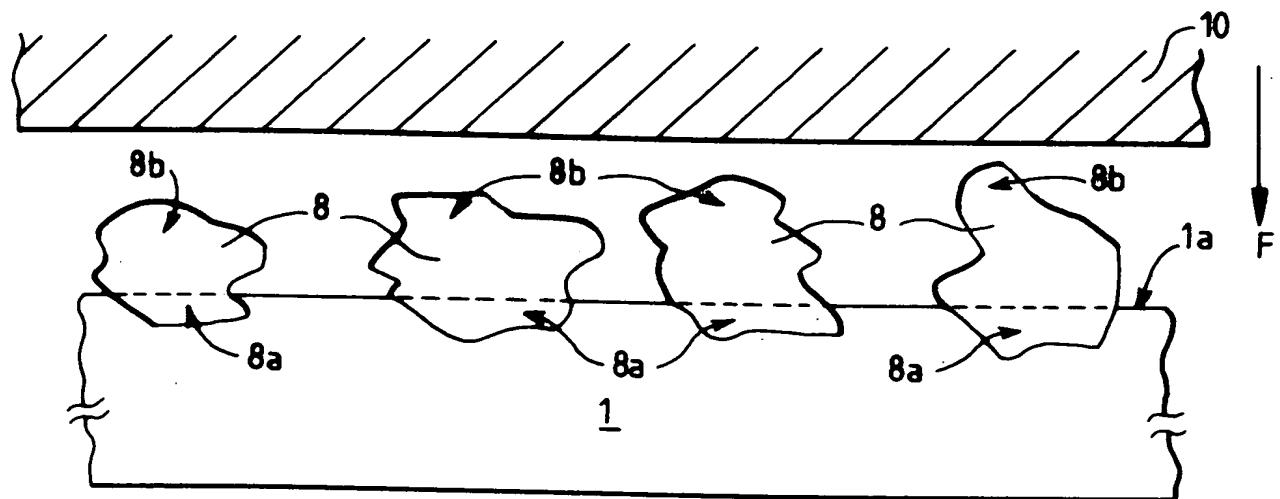


FIG. 6b

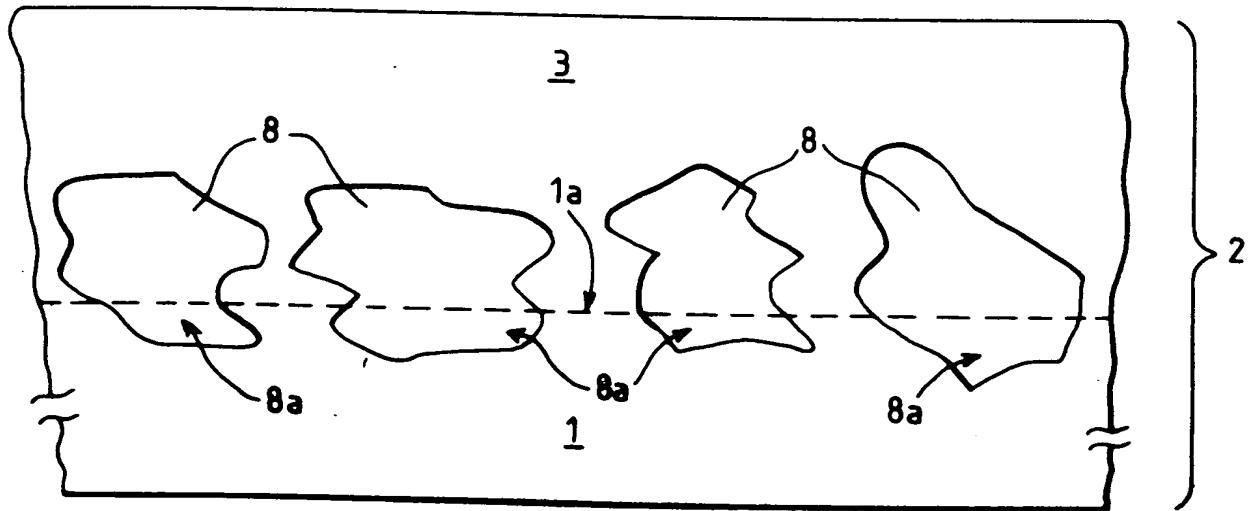


FIG. 6c

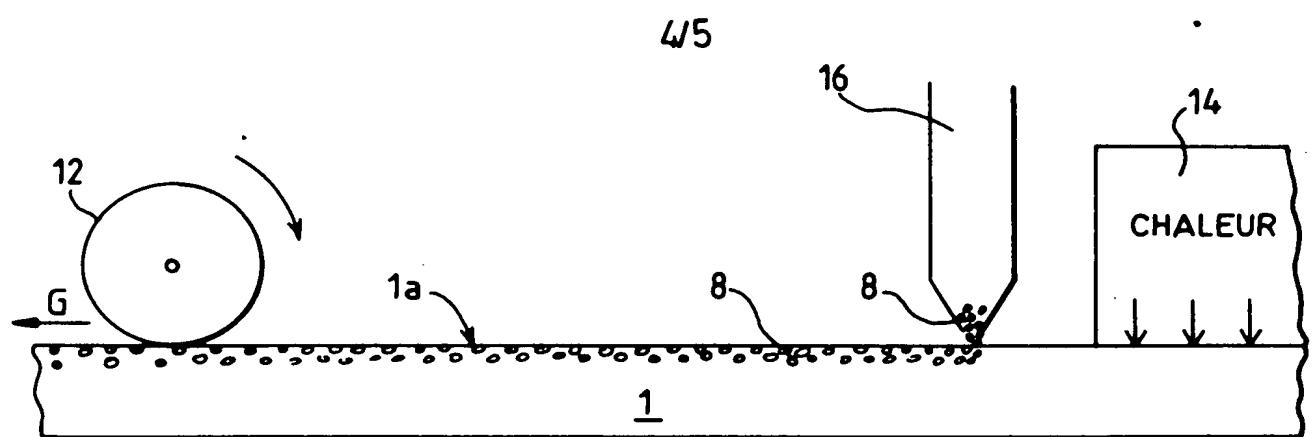


FIG. 7a

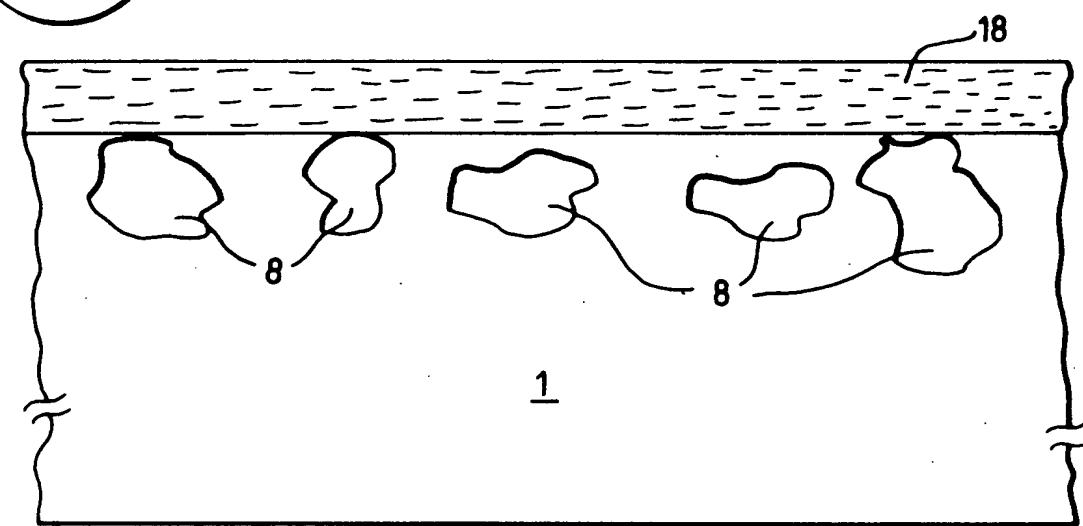


FIG. 7b

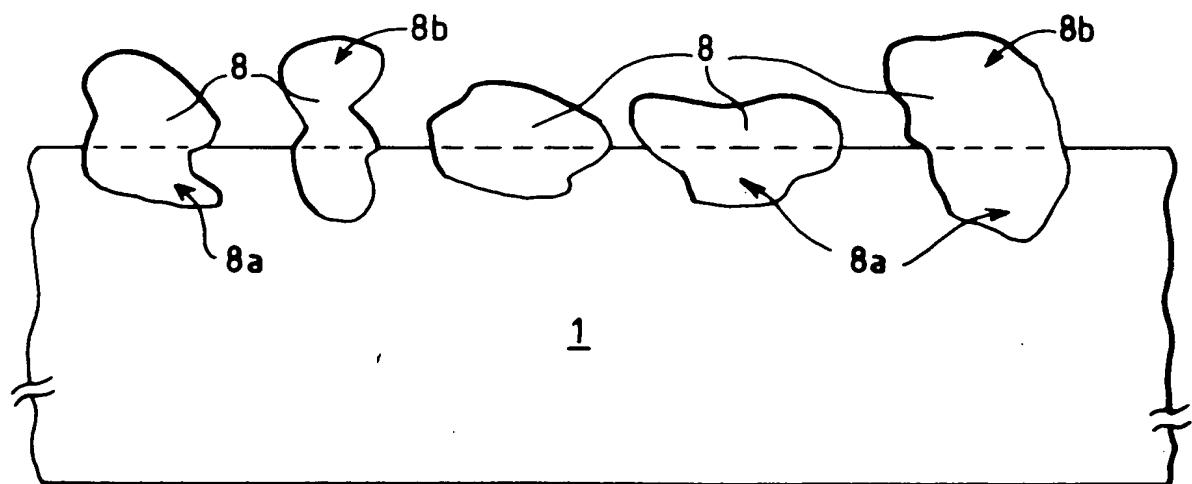


FIG. 7c

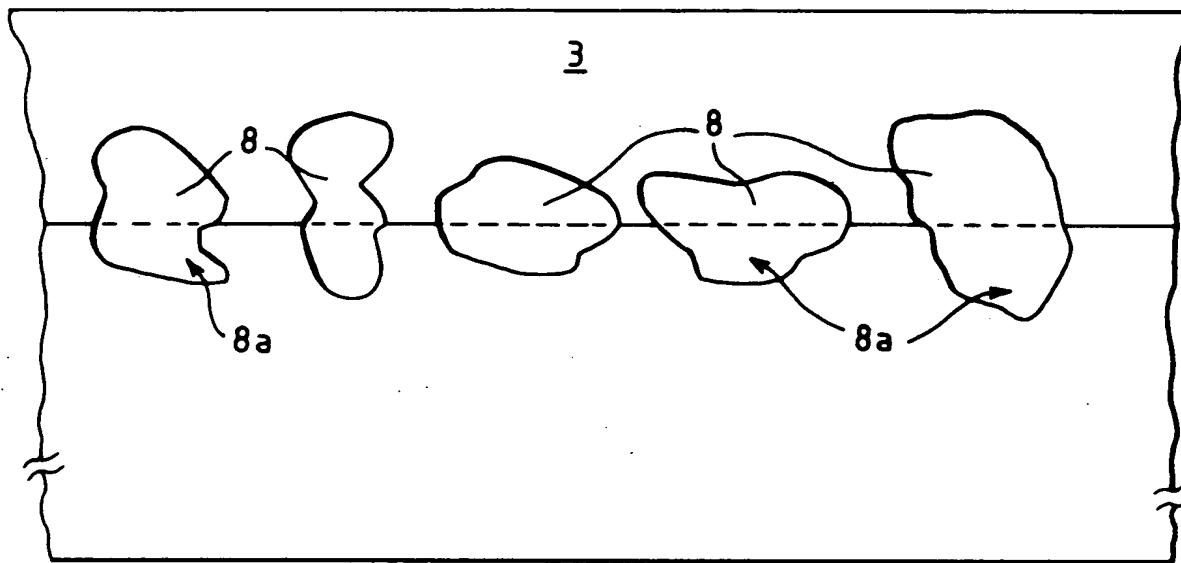
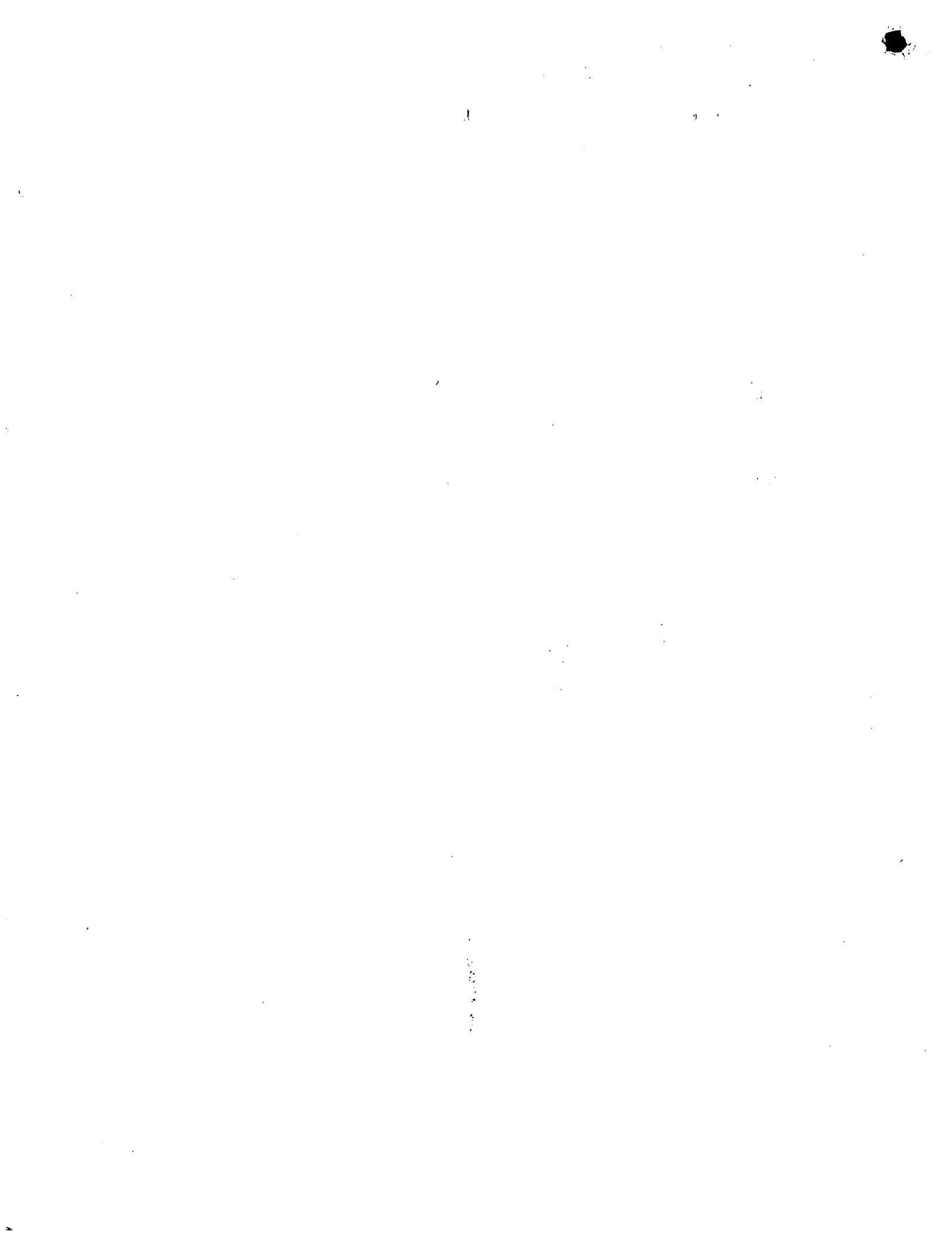


FIG.7d



IN THE MATTER OF an Application
for a French Patent
in the name of
THOMSON TUBES & DISPLAYS S.A.
filed under No. 00/07,540, and
IN THE MATTER OF an Application
for a Mexican Patent.

I, Roger Walter GRAY MA, DPhil, CPhys,
translator to RWS Group plc, of Europa House, Marsham Way, Gerrards Cross,
Buckinghamshire, England, do solemnly and sincerely declare that I am conversant with the
English and French languages and am a competent translator thereof, and that the following
is, to the best of my knowledge and belief, a true and correct translation of the Patent
Application filed under No. 00/07,540

by THOMSON TUBES & DISPLAYS S.A.

in France on 14 June 2000

for "Improved oxide cathode and its manufacturing process"

and the Official Certificate attached thereto.

Date: 26 February 2002



R. W. GRAY
For and on behalf of RWS Group plc



INPI

**INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIETE
INDUSTRIELLE**

P A T E N T

UTILITY CERTIFICATE - CERTIFICATE OF ADDITION

OFFICIAL COPY

The Director-General of the Institut National de la Propriété Industrielle certifies that the attached document is a true copy of an application for industrial property titleright filed at the Institute.

Drawn up in Paris, 07 FEB. 2002

On behalf of the Director-General of the
Institut National de la Propriété Industrielle
The Patent Department Head

(signature)

Martine PLANCHE

**INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIETE
INDUSTRIELLE**

REGISTERED OFFICE
26bis, rue de Saint Petersbourg
75800 PARIS Cédex 08
Telephone: 33 (1) 53 04 53 04
Fax: 33 (1) 42 93 59 30
www.inpi.fr

INPI

INSTITUT
NATIONAL DE LA
PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Telephone: 01 53 04 53 04
Telefax: 01 42 94 86 54

**PATENT
UTILITY CERTIFICATE**
Intellectual Property Code - Book VI

REQUEST FOR GRANT 1/2

Cerfa
No. 11354*01

This form is to be filled in legibly in black ink

Reserved for the INPI		1. NAME AND ADDRESS OF THE APPLICANT OR THE REPRESENTATIVE TO WHOM THE CORRESPONDENCE IS TO BE ADDRESSED	
SUBMISSION OF THE DOCUMENTS		Gérard MOJAL THOMSON multimedia 46 Quai Alphonse Le Gallo 92648 BOULOGNE cedex	
DATE	14 JUNE 2000		
PLACE	75 INPI PARIS		
NATIONAL REGISTRATION No.	00/07,540		
GIVEN BY THE INPI			
DATE OF FILING GIVEN BY THE INPI	14 JUNE 2000		
Your file references: (optional) PF000057			
Confirmation of filing by fax		<input type="checkbox"/> No. given by the INPI to the fax	
2. NATURE OF THE APPLICATION		Tick one of the 4 following boxes	
Patent application		<input checked="" type="checkbox"/>	
Utility certificate application		<input type="checkbox"/>	
Divisional application		<input type="checkbox"/>	
Initial application or initial utility certificate application		No.	Date / /
		No.	Date / /
Conversion of a European patent application Initial application		<input type="checkbox"/>	
		No.	Date / /
3. TITLE OF THE INVENTION (200 characters or spaces maximum)			
IMPROVED OXIDE CATHODE AND ITS MANUFACTURING PROCESS			
4. PRIORITY DECLARATION OR APPLICATION FOR THE BENEFIT OF THE FILING DATE OF A PRIOR FRENCH APPLICATION		Country or company Date / / No.	
		Country or company Date / / No.	
		Country or company Date / / No.	
		<input type="checkbox"/> If there are other priorities, tick the box and use the "continuation" form	
5. APPLICANT		<input type="checkbox"/> If there are other applicants, tick the box and use the "continuation" form	
Name or company name		THOMSON TUBES & DISPLAYS	
Forenames			
Legal form		S.A.	
SIREN No.		7 1 2 0 0 9 9 9 2	
APE-NF Code			
Address		46 Quai Alphonse Le Gallo	
Postcode and town		92100 BOULOGNE-BILLANCOURT	
Country		FRANCE	
Nationality		FRENCH	
Telephone No. (optional)			
Fax No. (optional)			
E-mail (optional)			

REQUEST FOR GRANT 2/2

Reserved for the INPI

SUBMISSION OF THE DOCUMENTS

DATE 14 JUNE 2000
PLACE 75 INPI PARIS
NATIONAL REGISTRATION No. 00/07,540
GIVEN BY THE INPI

Your file references: (optional)		PF0000057
6. REPRESENTATIVE		RUELLAN-LEMONNIER
Name		RUELLAN-LEMONNIER
Forename		Brigitte
Firm or Company		THOMSON multimedia
No. of permanent power of attorney and/or contract		6079
Street		46 Quai Alphonse Le Gallo
Address		92648 BOULOGNE cedex
Postcode and town		
Telephone No. (optional)		
Fax No. (optional)		
E-mail (optional)		
7. INVENTOR (S)		
The inventors are the applicants		<input type="checkbox"/> yes <input checked="" type="checkbox"/> no In this case, provide a separate designation
8. SEARCH REPORT		For a patent application only (including division and conversion)
Immediate compilation		<input checked="" type="checkbox"/>
Deferred compilation		<input type="checkbox"/>
Fee paid in instalments		Payment in three instalments, for natural persons only <input type="checkbox"/> yes <input type="checkbox"/> no
9. REDUCTION OF THE RATE OF FEES		For natural persons only <input type="checkbox"/> Requested for the first time for this invention (attach notice of non-application) <input type="checkbox"/> Requested prior to filing (attach copy of favourable decision for this invention or indicate its reference)
If you used the "continuation" form, give the number of attached pages		
10. SIGNATURE OF THE APPLICANT OR REPRESENTATIVE (name and capacity of the signatory)		SIGNED FOR THE PREFECTURE OR THE INPI M. ROCHE [signature]
[signature] Brigitte RUELLAN-LEMONNIER		

Law no. 78-17 of 6 January 1978 relating to data processing, files and freedoms applies to the answers given in this form. It guarantees right of access to and amendment of data concerning you held at the INPI.

INPIINSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIETE
INDUSTRIELLE**PATENTS DEPARTMENT**26 bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 Paris Cédex 08

Tel: 01 53 04 53 04 Fax: 01 42 93 59 30

PATENT**UTILITY CERTIFICATE**

Intellectual Property Code - Book VI

Cerfa

Nº 11235*02

DESIGNATION OF THE INVENTOR(S) Page No. 1 / 1
(if the applicant is not the inventor or the sole inventor)

This form is to be filled in legibly in black ink

Your file references (optional)		PF000057	
NATIONAL REGISTRATION NO.		00/07,540	
TITLE OF THE INVENTION (200 characters or spaces maximum) IMPROVED OXIDE CATHODE AND ITS MANUFACTURING PROCESS			
APPLICANT(S): THOMSON TUBES & DISPLAYS S.A. 46 Quai Alphonse Le Gallo 92100 BOULOGNE-BILLANCOURT			
DESIGNATE(S) AS INVENTOR(S): (Indicate top right "Page 1/1". If there are more than 3 inventors, use an identical form and number each page, indicating the total number of pages.)			
Name		RICAUD	
Forenames		Jean-Luc	
Address	Street	46 Quai Alphonse Le Gallo	
	Postcode and town	92100	BOULOGNE-BILLANCOURT
Employer company (optional)			
Name			
Forenames			
Address	Street		
	Postcode and town		
Employer company (optional)			
Name			
Forenames			
Address	Street		
	Postcode and town		
Employer company (optional)			
DATE AND SIGNATURE(S) OF THE APPLICANT(S) OR OF THE REPRESENTATIVE (Name and capacity of the signatory)			
Boulogne, 9 June 2000 [signature] Brigitte RUELLAN-LEMONNIER			

Law no. 78-17 of 6 January 1978 relating to data processing, files and freedoms applies to the answers given in this form.
 It guarantees right of access to and amendment of data concerning you held at the INPI.



ORIGINAL

The present invention relates to the field of electron tubes, and especially cathodes whose function in these tubes is to emit electrons and thus constitute the source of an electron current.

5 More particularly, the invention relates to so-called oxide cathodes. These cathodes, which are the most widely used, comprise a layer of oxides which are strong electron emitters on one face of a metal support. The support is connected to an electric 10 potential which is negative relative to the surrounding potential, allowing an electron flux to be emitted from the oxide layer.

Figure 1 is a simplified sectional view showing a cross section through a conventional oxide cathode 2. 15 The support 1 consists of a thin nickel plate forming a pill which has a face 1a covered with an oxide layer 3 in the form of a washcoat. The washcoat is a coating consisting of an active compound filler and of a binder. The active compound is generally based on 20 barium carbonate ($BaCO_3$) and other elements, which are subsequently converted to barium oxide (BaO) and oxides of other elements.

The oxide layer normally has to be at a relatively high temperature to emit. In the 25 conventional case of a so-called indirectly-heated cathode, a heat source, such as a filament, is provided near the support and connected to a low-voltage current source.

In operation, an electron current flows through 30 the thickness of the oxide layer 3 (arrow I) due to the effect of the surrounding electric field. The electric field is created by establishing a potential difference between the support 1 and an electrode 5 located near the external surface 3a of the layer 3. In the example, 35 the support is referenced at an earth voltage while the electrode 5 is biased at a high positive voltage $+V$. The electron flux obtained by the cathode 2 is proportional to the intensity of this electron current I.



Figure 2 shows the same cross section through the cathode 2 after it has changed over time. It may be seen that a resistive layer 6, called an interface layer, has grown between the metal support 1 and the 5 washcoat layer 3.

In some applications, it is necessary to try to obtain as high an electron current in the cathode as possible. This is especially the case with cathode-ray tubes for "multimedia" and "high-resolution" display 10 screens, as well as for video projectors and other types of electron tubes, such as those used in the microwave field.

It is known that the intensity of the electron current that can be obtained from an oxide cathode is 15 limited because it does not have a high enough conductivity. This is essentially the conductivity through the thickness of the washcoat layer 3 and the interface layer 6 - that through the support 1 may be regarded as negligible. It should be noted that the 20 conductivity of a layer is inversely proportional to its resistivity.

Moreover, it appears that oxide cathodes do not withstand a high current density well, particularly when the current is constant over time, on account of 25 their insufficient electrical conductivity.

It is generally accepted that the insufficient electrical conductivity of oxide cathodes is due to two parameters: the fact that the emissive washcoat 3 is based on oxides which by nature are poor conductors and 30 the fact that the resistive interface layer 6, between the metal of the support 1 and the washcoat, grows.

Figure 3 is an equivalent electrical circuit of the components R1 and R2 of the electrical resistivity of the oxide cathode, deriving from the emissive 35 washcoat layer 3 and from the interface layer 6, respectively. As these two layers are superposed, the components R1 and R2 combine as resistors in series.

The contribution of the washcoat layer 3 to the electrical resistivity changes over the lifetime of the



cathode. This is because metallic barium is created in this layer by the reaction between the barium oxides BaO and the reducing elements which diffuse out of the nickel. This metallic barium, the primary role of which 5 is to move to the surface of the washcoat in order to allow electron emission, gives the washcoat electrical conductivity. However, the amount of metallic barium decreases for two reasons:

- 10 - the generation of metallic barium is gradually exhausted because of the fact that the reducing elements must come, by diffusion, from an increasing depth in the nickel; and
- 15 - the interface layer 6 itself acts as a diffusion barrier with respect to these reducing elements.

15 The contribution of the interface layer 6 to the electrical conductivity changes during the lifetime because this interface grows. The growth of this interface is due to chemical reactions between the washcoat and the reducing elements contained in the 20 nickel (such as Mg, Si, Al, Zr, W, etc.) which accumulate compounds in this interface. These compounds are rather poor conductors since they are, above all, oxides such as MgO, Al₂O₃, SiO₂, Ba₂SiO₄, BaZrO₃, Ba₃WO₆, etc.

25 The origin of the electrical resistivity of oxide cathodes and its changeover time have been studied in the prior art for the purpose of increasing the electron current density that can be sustained.

30 Certain known solutions aim to reduce the resistivity of the oxide layer 3 by generally incorporating a conductive filler into it. For example:

- 35 - patent US-A-4,369,392 proposes to incorporate nickel powder into the washcoat, which in this case is carried out by pressing and then sintering;
- 35 - patent US-A-4,797,593 provides a solution which comprises adding scandium oxide or yttrium oxide to the washcoat, one of the effects of which is to improve the electrical conductivity;



- patent US-A-5,592,043 proposes a washcoat in the form of a solid object containing metals (W, Ni, Mg, Re, Mo, Pt) and oxides (of Ba, Ca, Al, Sc, Sr, Th, La) which increase the electrical conductivity by a "percolation" effect; and

5 - patent US-A-5,925,976 proposes the addition of metals (Ti, Hf, Ni, Zr, V, Nb, Ta) to the washcoat.

Other known solutions aim to attenuate the effect of the interface layer 6. For example:

10 - patent US-A-4,273,683 pertains to the case of an interface formed above all from Ba_3WO_6 . A layer of nickel powder is deposited on the nickel support prior to washcoating and, in addition, a barium carbonate concentration gradient is produced in the thickness of the washcoat. The BaCO_3 concentration is less in the region touching the interface, so that less Ba_3WO_6 compound is created;

15 - patent US-A-5,519,280 describes a solution in which indium tin oxide (a complex based on In_2O_3 and SnO_2) is incorporated into the washcoat and acts by providing conductivity and by limiting the growth of the interface;

20 - patent US-A-5,977,699 proposes the addition of a zirconium (Zr)-based layer between the nickel of the support and the washcoat, this layer decreasing the interface in terms of its reducing-agent property; and

25 - in the minutes of the conferences "International Vacuum Electron Sources Conferences" IVEESC98, which were held at Tsukuba (Japan) on 7-10 July 1998, the publication entitled "An analysis of the surface of the NiW layer of tungsten film coating cathode" by Takuya Ohira et al. describes a solution in which a layer of tungsten powder is deposited on the nickel of the support prior to the washcoating and explains that this 30 layer has an effect of dispersing the reducing elements (Si and Mg) so that the compounds (especially Ba_2SiO_4) resulting from the chemical reactions at the interface are less concentrated and that, consequently, the 35 interface is less of a barrier.

It has also been proposed in patent US-A-4,924,137 to ensure that the barium produced by reaction between the oxide layer and the support is absorbed in the washcoat rather than disappearing by 5 evaporation. For this purpose, scandium oxide and an oxide of Al, Si, Ta, V, Cr, Fe, Zr, Nb, Hf, Mo, or W are incorporated into the washcoat.

Finally, solutions have also been proposed in the context of so-called directly heated cathodes. By 10 way of example, patent US-A-4,310,777 recommends, in the case of a nickel support having a large amount of tungsten, a small concentration of zirconium in the nickel within a relatively narrow range. Similarly, patent US-A-4,313,854 proposes, in the case of a nickel 15 support with a high percentage of refractory metal, interposing a layer of metal (Si, B, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, or W) carbides between the nickel and the washcoat so as to limit in this way the growth of the interface.

20 It should be noted that the solutions of the prior art do not consider, in a unitary way, the properties associated on the one hand with the oxide layer and on the other hand with the interface layer.

Moreover, other types of cathodes exist, called 25 impregnated cathodes, which allow a sustained regime with a high electron current, even if this current is constant over time. These cathodes comprise a porous metal pill impregnated with an emissive material. However, they are complex and their manufacturing costs 30 exclude them from many applications, especially in cathode-ray tubes intended for the commercial market.

In the light of the foregoing, the subject of the present invention is an oxide cathode comprising a support and an oxide layer on the support. It 35 furthermore includes particles of a conducting material having a first end incorporated in the support and a second end lodged in the oxide layer, so as to constitute conducting bridges passing through an

interface layer forming between the support and the oxide layer.

Advantageously, the conducting material of the particles is a carbide of one or more metals, for 5 example:

- metals of Group IVB, and preferably at least one metal from: titanium (Ti), zirconium (Zr) and hafnium (Hf);

10 - metals of Group VB, and preferably at least one metal from: vanadium (V), niobium (Nb) and tantalum (Ta);

- metals of Group VIB, and preferably at least one metal from: chromium (Cr), molybdenum (Mo) and tungsten (W).

15 The support may be made of metal, preferably a nickel-based metal.

The invention also relates to an electron tube, for example a cathode-ray tube, comprising an oxide cathode of the aforementioned type. The cathode-ray 20 tube may be intended for so-called "multimedia" television applications.

The invention also relates to a process for manufacturing an oxide cathode in which an oxide layer is deposited on a support, this process comprising the 25 steps consisting in:

- furnishing that surface of the support which is intended to receive the oxide layer with particles of conducting material so that the particles have a first end incorporated in the support and a second end which 30 is exposed; and

- covering the surface with an oxide layer.

According to a first method of manufacture, the step of furnishing the particles of conducting material consists in spreading the particles out over said 35 surface and in applying a force to the particles in order to encrust the first end of the particles in the support.

According to a second method of manufacture, the step of furnishing the particles of conducting

material consists in incorporating the particles in the support and in making the second end of the particles stand out by a surface treatment, for example by means of selective chemical etching treatment.

5 The particles may be incorporated into the support during the metallurgical production of the latter.

10 When the support is formed by drawing, the second end of the particles is exposed either before or after the drawing.

15 The invention and the advantages which accrue therefrom will be more clearly apparent on reading the description which follows preferred embodiments, given purely by way of non-limiting example, with reference to the appended drawings in which:

- Figure 1, already described, is a partial sectional and simplified view of a conventional oxide cathode and of an electrode used for creating an electric field conducive to electron emission;

20 - Figure 2, already described, is a partial and simplified sectional view of a conventional oxide cathode in which an interface layer has formed;

25 - Figure 3 is a theoretical electrical circuit showing the contribution of the oxide layer and of the interface layer to the electrical resistivity of the cathode of Figure 2;

- Figure 4 is a partial and simplified sectional view of an oxide cathode according to the present invention;

30 - Figure 4a is a magnification showing in detail the imbrication of a particle of conducting material in the cathode of Figure 4;

35 - Figure 5 is a theoretical electrical circuit showing the components [lacuna] to the electrical resistivity of the cathode of Figure 4;

- Figures 6a to 6c illustrate various steps in the production of a cathode according to a first method of manufacture in accordance with the present invention; and



- Figures 7a to 7d illustrate various steps in the production of a cathode according to a second method of manufacture in accordance with the present invention.

5 The base structure of a cathode 2 in accordance with the invention is illustrated schematically by the sectional view in Figure 4. This illustration is similar to that in Figure 2 and the common parts of these two figures bear the same reference numbers.

10 Thus, the figure shows a nickel-based conducting support 1 on a surface 1a of which an oxide layer 3 in the form of a washcoat is deposited. In use, an interface layer 6 forms between the aforementioned surface 1a and the oxide layer 3, as described previously with reference to Figure 2.

15 In the examples which follow the case of an indirectly heated oxide layer will be considered, that is to say a cathode which is heated to temperature by a heat source external to the support 1, for example by means of a filament near the support and connected to a 20 low-voltage current source. However, the invention may also apply in the case of a directly heated cathode.

25 In accordance with the invention, the cathode 2 includes particles 8 of conducting material which are located at the boundary between the support 1 and the oxide layer 3. The particles 8 are distributed approximately uniformly over the entire surface (or at least part of it) occupied by the oxide layer 3.

30 As shown in greater detail in Figure 4a, each particle 8 has a first end 8a which penetrates the aforementioned surface 1a of the support 1 so as to be encrusted in the support and a second end 8b which is lodged in the thickness of the oxide layer 3. These two ends 8a and 8b are, within the limit of the irregularity in the shape of the particle, mutually 35 opposed on an axis A perpendicular to the surface 1a of the support.

An intermediate part 8c of the particle passes right through the thickness of the interface layer 6. The particle 8 therefore constitutes a conducting



bridge which establishes an electrically conducting link connecting the body of the support 1 to the terminal point of the second end 8b, that is to say within the oxide layer 3.

5 It should be noted that the mean particle size compared with the thickness of the oxide layer 3 may be tailored so that the projection P along the aforementioned axis A of that part of a particle 8 which is lodged in the oxide layer 3 occupies a greater 10 or lesser proportion of the thickness E of this layer according to the desired properties.

15 The effect of the presence of the particles 8 on the lowering of the electrical resistivity due to the oxide layer 3 and to the interface layer 6 will now be analyzed with reference to Figure 5.

20 In this figure, it is assumed that the cathode 2 is referenced at an earth potential, as in the case of Figures 1 and 3, and the electrical resistivity of the support, this being a good conductor, is neglected. 25 We consider the electrical resistivity in the direction of axis A perpendicular to the general plane of the cathode 2 over a section starting from the aforementioned surface 1a of the support and ending on the exposed surface 3a of the oxide layer. This section is divided into two parts: a first part containing the thickness of the oxide layer 3 and a second part containing the thickness of the interface layer 6. Since these parts are superposed, their resistivities 30 combine additively. The resistivity of the first part is denoted R3 (to be compared with R1 of Figure 3) and the resistivity of the second part is denoted R4 (to be compared with R2 of Figure 3).

35 The resistivity R4 of that part of the cathode 2 which contains the interface layer 6 appears to be negligible. This is because, the particles 8 being good conductors, this layer is effectively short-circuited by the conducting bridge effect that each particle 8 provides. Moreover, all the particles 8 together

constitute a set of parallel connections distributed over the entire active surface of the oxide layer.

With regard to the electrical resistivity R_3 of that part of the cathode 2 which contains the oxide layer 3, this is also lower than the resistivity R_1 of a conventional cathode without the particulate material. This is because the penetration of the particles 8 within a certain proportion of the layer 3 also creates a conducting bridge effect within the latter. The electrical resistivity is improved in this proportion.

Thus, by providing the presence of imbricated conducting particles 8 in accordance with the present invention, a reduction in the resistivity both of the interface layer 6 (this becoming virtually zero) and of the oxide layer 3 is obtained by this unique means.

Preferably, a material is chosen for the grains 8 which satisfies several criteria: to be hard enough to be able to be encrusted in the nickel (or other metal) of the support 1, not to poison the emission from the cathode 2, to be an electrical conductor, to withstand oxidation (especially that caused by the conversion of the carbonates into oxides), to be chemically stable and especially not to react with the elements of the cathode, and not to evaporate excessively nor to diffuse excessively under the operating conditions of the cathode.

Metals having a relatively high melting point oxidize more than nickel does and therefore do not represent the best solution, and metal oxides may prove not to conduct electricity sufficiently. On the other hand, optimum realization may be achieved using metal carbides. Among the latter, it may be advantageous to choose one or more from:

- 35 - carbides of Group IVB, and especially titanium (Ti), zirconium (Zr) and hafnium (Hf);
- carbides of Group VB, and especially vanadium (V), niobium (Nb) and tantalum (Ta); and

- carbides of Group VIB, and especially chromium (Cr), molybdenum (Mo) and tungsten (W).

This is because the metal carbides listed above satisfy all the criteria:

5 a) they are very hard (Vickers hardness > 1000 HV);

b) they are chemically stable and even inert, and consequently cannot be cathode emission poisons;

10 c) they are good electrical conductors (electrical resistivity < 100 μ ohms.cm);

d) they have a very high oxidation resistance (for example, tantalum carbide (TaC), niobium carbide (Nb) [sic] and zirconium carbide (ZrC) withstand oxidation in air up to approximately 800°C); and

15 e) they evaporate very little since they are thermally very stable because of their high melting point (for example, hafnium carbide (HfC), niobium carbide (NbC), tantalum carbide (TaC), titanium carbide (TiC) and zirconium carbide (ZrC) have melting points 20 greater than 3000°C, which are among the highest of all materials.

A first method of manufacturing oxide cathodes in accordance with the invention will now be described with reference to Figures 6a to 6c.

25 The method begins with a cathode preform simply comprising the conducting support 1. In the example, this is a continuous strip of nickel-based material 1 which will be cut and drawn in order to form the support in all its final dimensions. As shown in Figure 30 6a, a powder composed of particles 8 of one or more metal carbides according to the composition described above is spread out over a surface 1a of this strip.

35 Next, that part 8a of the particles 8 which forms the end in contact with the surface 1a is encrusted in the material of the support 1 by applying a compressive force to the opposite end 8b of the particles in the direction of the arrow F (Figure 6b). Several techniques may be used to apply this encrustation pressure. In the example illustrated, the



latter is obtained by means of a vertical press 10 positioned above the particles and controlled in order to obtain the desired degree of encrustation. It is also conceivable to pass the strip 1 with its surface 5 deposit of powder between a pair of compressing rolls in order to obtain the same technical effect. If necessary, the support 1 may be heated in order to allow better penetration of the particles 8.

Once the particles 8 have been encrusted, the 10 oxide layer 3 is deposited so as to cover the exposed portions of the surface 1a of the strip and of the particles 8. In the example, the layer completely embeds the exposed parts of the particles. The particles therefore have one end 8a incorporated in the 15 nickel and one end 8b in the washcoat, and thus form conducting bridges as explained above.

The layer 3 is prepared in the form of a washcoat consisting of one or more carbonates and a binder. Typically, as carbonates, barium, strontium and 20 possibly calcium carbonates are used. The interface layer 6 is not illustrated in the figure as it does not appear and develops only during ageing of the cathode 2, by conversion of that part of the oxide layer near the surface 1a of the support. It is possible to 25 determine the thickness of this interface layer in advance and consequently to ensure that the height of the non-encrusted parts of the particles 8 is sufficiently great to pass right through this thickness and thus fulfil its function of conducting bridge.

30 Another method of manufacturing the cathode 2 in accordance with the present invention will now be described with reference to Figures 7a to 7d, in which method the particles 8 are incorporated in the constituent material of the support 1 during the 35 metallurgical production of the latter. In this case too, the support is a nickel-based support.

In the example illustrated in Figure 7a, the support 1 is in the form of a metal tape during the phase of incorporating the particles 8. This tape will



then be cut and drawn in order to obtain the support in its final shape.

5 The tape 1 is moved in the direction of the arrow G by means of rollers 12 so that its surface 1a intended to receive the oxide layer runs in succession past a heat source 14 and a gun 16 which sprays the particles 8. The composition of the particles used for this technique may be the same as that for the first method of manufacture.

10 The function of the heat source 14 is to raise the temperature at the surface 1a sufficiently for the metal of the strip to be softened (plastic phase). The heat source may be a device for inducing eddy currents in the metal strip 1.

15 The gun 16 sprays the particles 8 forcibly against the surface 1a of the tape. Since this surface has been softened, the particles penetrate entirely or almost entirely into the body of the strip and are therefore immersed in the latter, near the surface 1a, 20 as shown in greater detail in Figure 7b.

Next, the strip 1 is subjected to a selective chemical etching treatment for the purpose of removing the constituent material of this strip at its surface 1a without altering the composition of the particles. 25 In the example, this etching treatment is carried out by depositing an acid 18 in liquid phase on the surface 1a of the tape (Figure 7b). Other techniques may be envisaged, such as vapour etching or plasma etching.

After the chemical etching treatment, the ends 30 8b of the particles 8 facing outwards stand out from the surface, while the opposite ends 8b remain imbricated in or integral with the body of the constituent material of the strip 1, as shown in Figure 7c. This result is obtained because of the fact that 35 the metal of the support 1, in this case nickel, is less resistant to the chemical etching or plasma etching treatment than the metal carbides constituting the particles.



Next, as shown in Figure 7d, a washcoat layer 3 containing carbonates, and especially barium carbonate, forming the emissive part of the cathode, is deposited on the surface 1a and the projecting parts of the 5 particles 8.

As in the first method of manufacture (cf. Figure 6b), the exposed parts of the particles 8 after the chemical etching treatment project sufficiently from this surface 1a to pass through any interface 10 layer and penetrate the oxide layer of the cathode.

Finally, the strip thus prepared is cut into cathode support preforms and then drawn in order to obtain the body of the cathode.

In a variant of the process according to this 15 second method of manufacture, the aforementioned cutting and possible drawing are carried out before the chemical etching or similar step. In other words, the end 8b of the particles 8 is exposed once the support 1 is in the preform state or in its final state.

20 Finally, another variant of the first method of manufacture consists in incorporating the particles throughout the thickness of the support 1 during one step in the production of this strip. In this case, those of the particles lying close to the surface 1a 25 will serve as conducting bridges when their ends 8a have been embedded in the washcoat 3 and the other particles will be inactive, without disturbing the operation of the cathode.

It will be understood that the oxide cathode 30 according to the present invention has very wide applications, including all fields in which oxide cathodes are normally used: display tubes (CRTs), microwave tubes, grid tubes, etc.

The invention lends itself to many variants not 35 described, which remain within the competence of those skilled in the art and within the scope of the claims, especially with regard to the choice of materials, the dimensional parameters and the manufacturing processes.



CLAIMS

1. Oxide cathode (2) comprising a support (1) and an oxide layer (3) on the support, characterized in
5 that it furthermore includes particles (8) of a conducting material having a first end (8a) incorporated in the support (1) and a second end (8b) lodged in the oxide layer (3), so as to constitute conducting bridges passing through an interface layer
10 (6) forming between the support (1) and the oxide layer (3).

2. Oxide cathode (2) according to Claim 1, characterized in that the conducting material of the particles (8) is a carbide of one or more metals.

15 3. Oxide cathode (2) according to Claim 2, characterized in that the conducting material of the particles (8) is a carbide of one or more metals of Group IVB, and preferably at least one metal from: titanium (Ti), zirconium (Zr) and hafnium (Hf).

20 4. Oxide cathode (2) according to Claim 2 or 3, characterized in that the conducting material of the particles (8) is a carbide of one or more metals of Group VB, and preferably at least one metal from: vanadium (V), niobium (Nb) and tantalum (Ta).

25 5. Oxide cathode (2) according to any one of Claims 2 to 4, characterized in that the conducting material of the particles (8) is a carbide of one or more metals of Group VIB, and preferably at least one metal from: chromium (Cr), molybdenum (Mo) and tungsten (W).

30 6. Oxide cathode (2) according to any one of Claims 1 to 5, characterized in that the support (1) is made of metal, preferably a nickel-based metal.

7. Electron tube, characterized in that it
35 comprises an oxide cathode (2) according to any one of Claims 1 to 6.

8. Cathode-ray tube, characterized in that it comprises an oxide cathode (2) according to any one of Claims 1 to 6.



9. Process for manufacturing an oxide cathode (2), in which an oxide layer (3) is deposited on a support (1), characterized in that it comprises the steps consisting in:

- 5 - furnishing that surface (1a) of the support (1) which is intended to receive the oxide layer (3) with particles (8) of conducting material so that the particles have a first end (8a) incorporated in the support (1) and a second end (8b) which is exposed; and
- 10 - covering said surface (1a) with an oxide layer (3).

10. Process according to Claim 9, characterized in that the step of furnishing the particles (8) of conducting material consists in spreading out the particles over said surface (1a) and in applying a force to the particles in order to encrust said first end (8a) of the latter in the support (1).

11. Process according to Claim 9, characterized in that the step of furnishing the particles (8) of conducting material consists in incorporating the particles in the support (1) and in making said second end (8b) stand out from the support by a surface treatment, for example by means of a selective chemical etching treatment.

25 12. Process according to Claim 11, characterized in that the particles (8) are incorporated in the support (1) during the metallurgical production of the latter.

13. Process according to Claim 11 or 12, in which the support (1) is formed by drawing, characterized in that said second end (8b) of the particles (8) is made 30 to stand out before the drawing.

14. Process according to Claim 11 or 12, in which the support (1) is formed by drawing, characterized in that said second end (8b) of the particles (8) is made 35 to stand out after the drawing.

15. Process according to any one of Claims 9 to 14, characterized in that the conducting material of the particles (8) is a carbide of one or more metals.



16. Process according to Claim 15, characterized in that the conducting material of the particles (8) is a carbide of one or more metals of Group IVB, and preferably at least one metal from: titanium (Ti),
5 zirconium (Zr) and hafnium (Hf).
17. Process according to Claim 15 or 16, characterized in that the conducting material of the particles (8) is a carbide of one or more metals of Group VB, and preferably at least one metal from:
10 vanadium (V), niobium (Nb) and tantalum (Ta).
18. Process according to any one of Claims 15 to 17, characterized in that the conducting material of the particles (8) is a carbide of one or more metals of Group VIB, and preferably at least one metal from:
15 chromium (Cr), molybdenum (Mo) and tungsten (W).
19. Process according to any one of Claims 9 to 18, characterized in that the support (1) is made of metal, preferably a nickel-based metal.



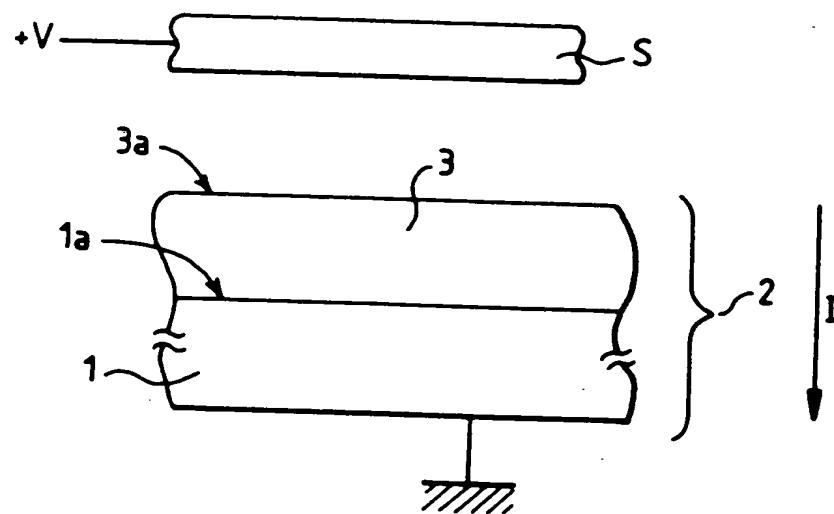


FIG.1

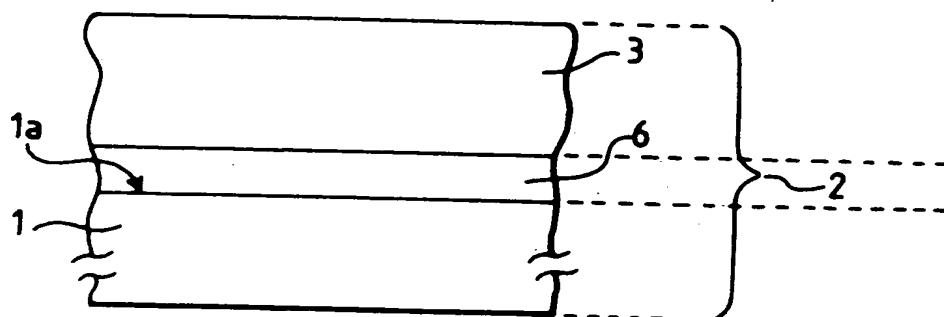


FIG.2

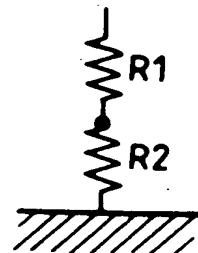


FIG.3



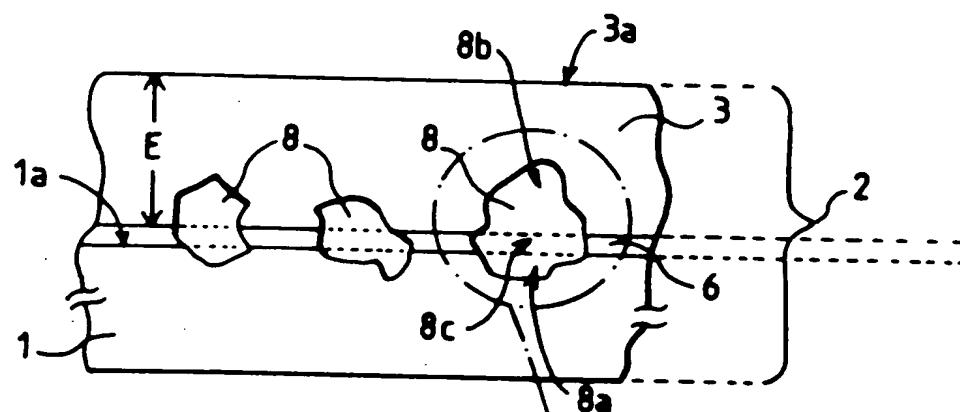


FIG. 4

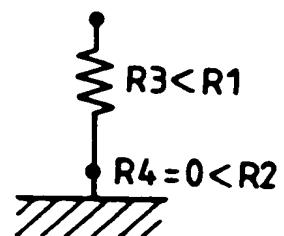


FIG. 5

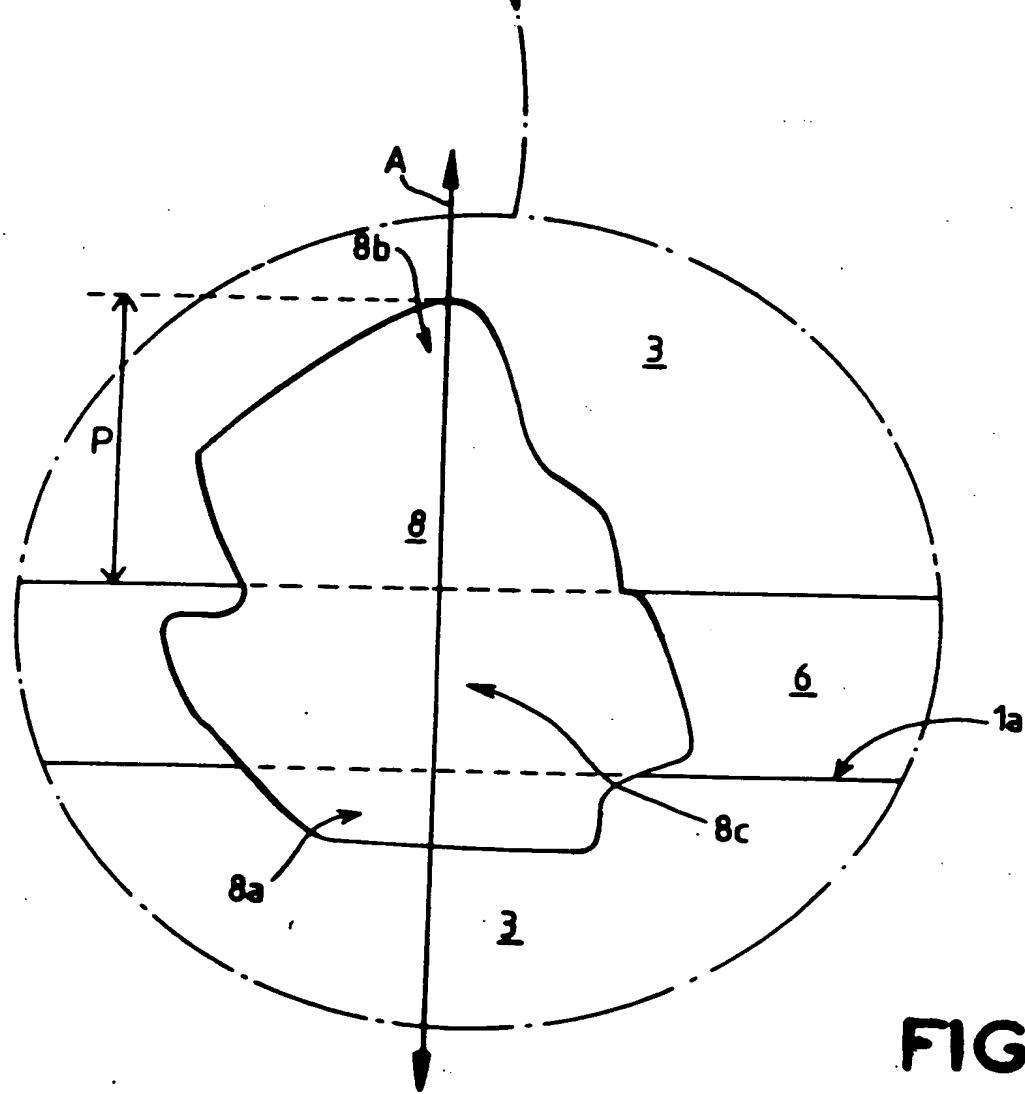


FIG. 4a



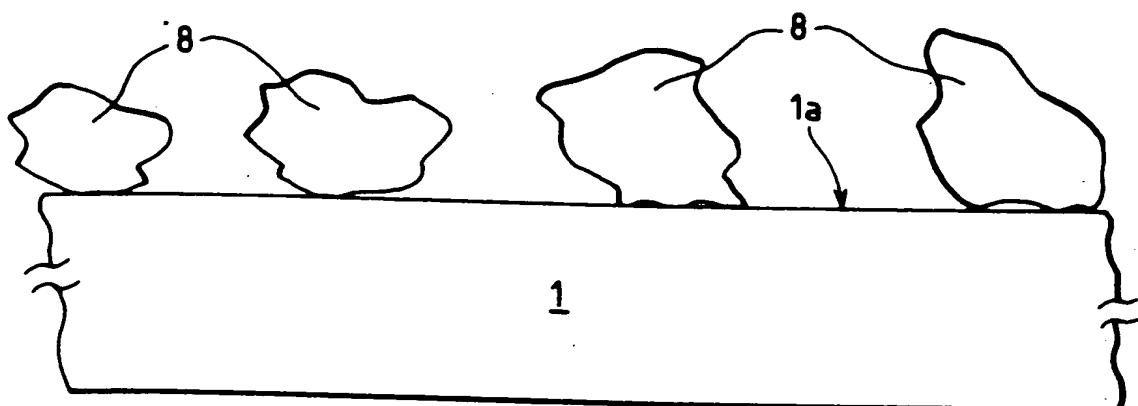


FIG. 6a

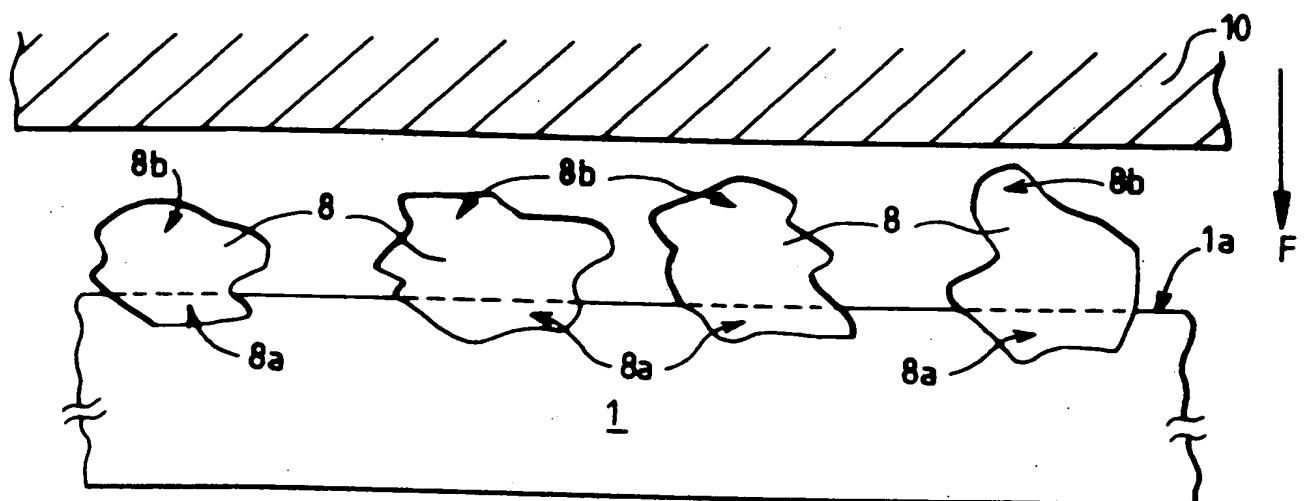


FIG. 6b

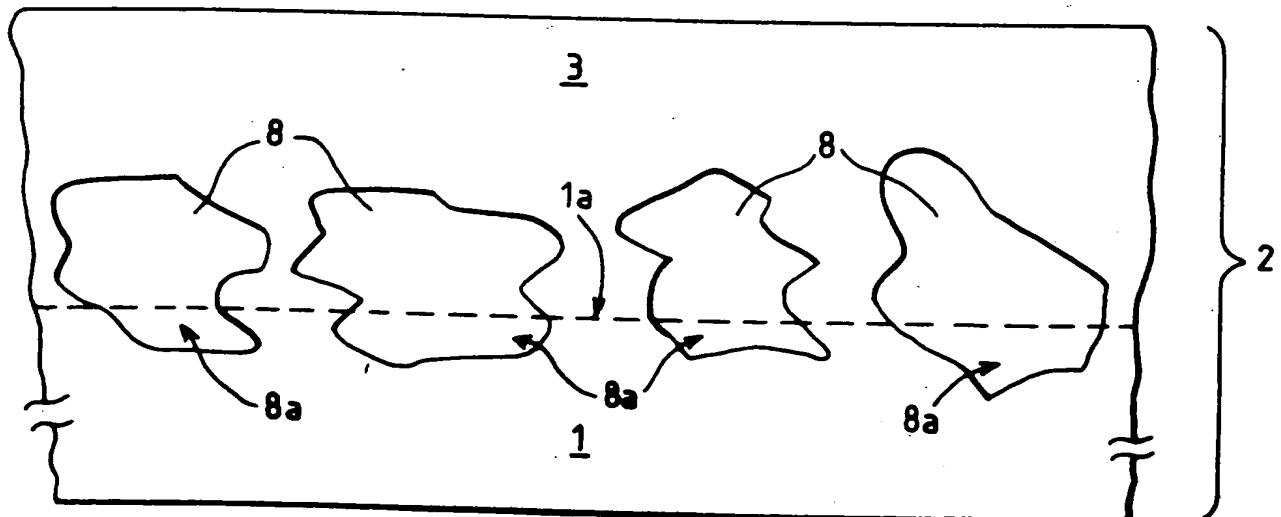


FIG. 6c



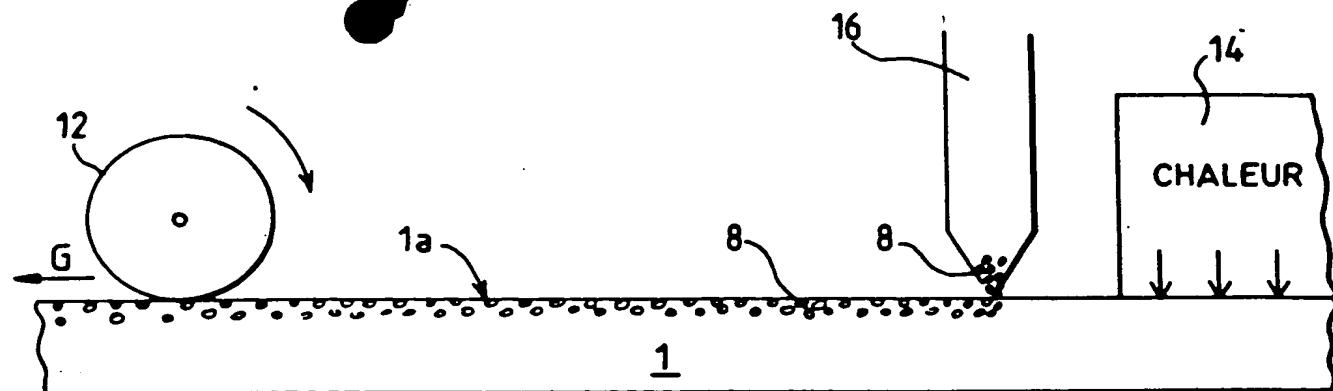


FIG. 7a

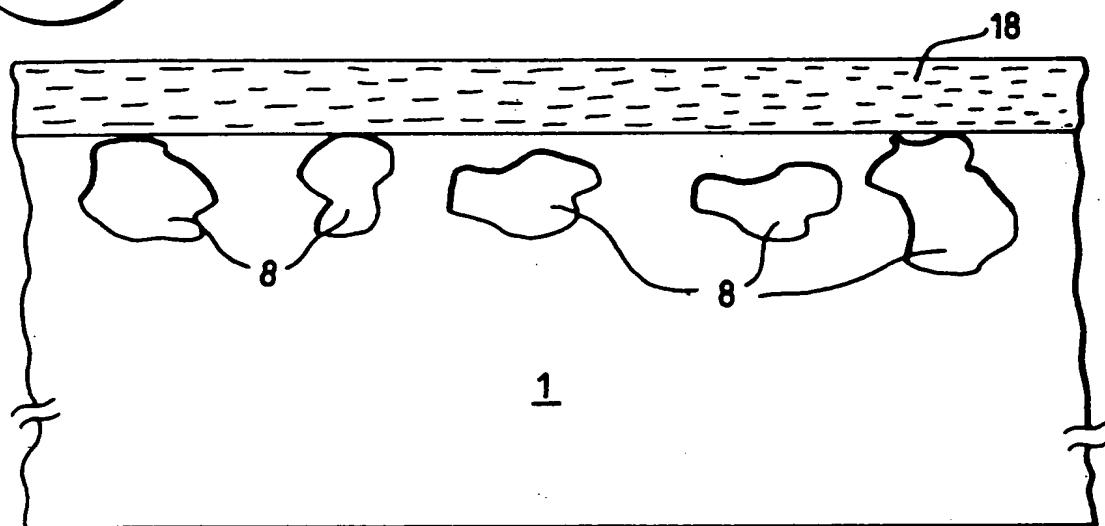
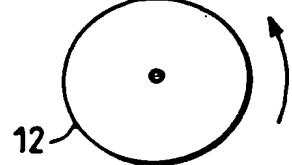


FIG. 7b

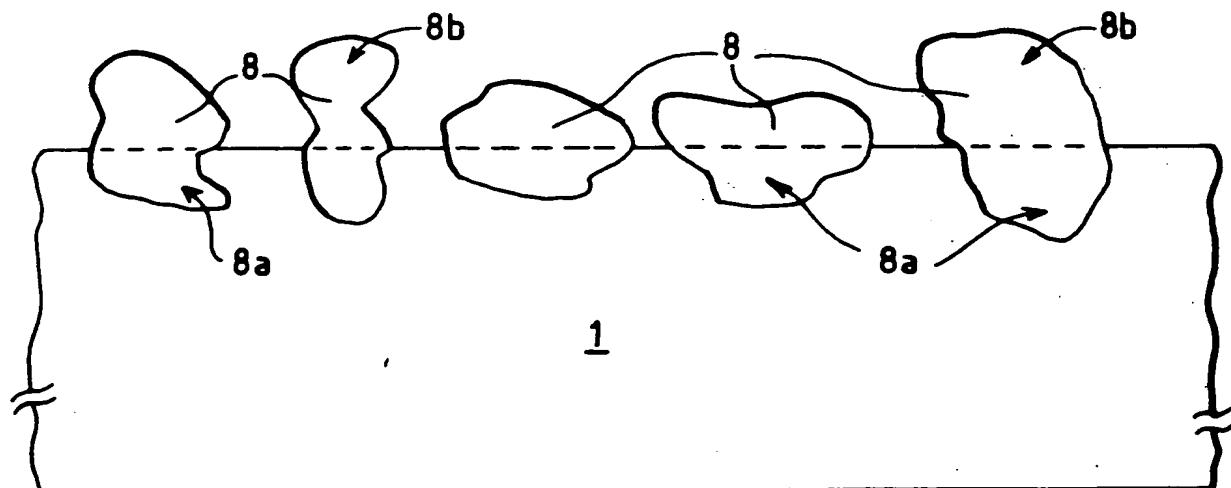


FIG. 7c



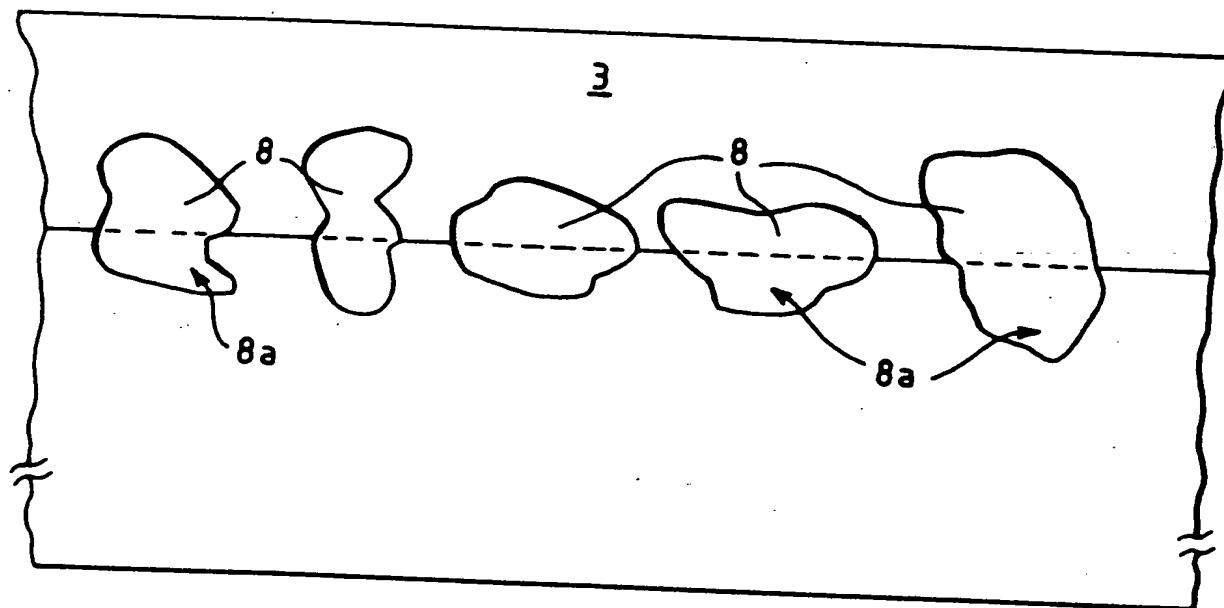


FIG. 7d

